Seite
220
227
241
256
257
265
276
283
289
298
303
303
304
304
305
330
347
360
393
393
394
395
395
396
397
398
399
01
51
61
70

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Berlin, BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Riga, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Breslau, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Dresden, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

145. BAND, 1. HEFT

MIT 28 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben November 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

B. Rabinowitsch, Über die Viskosität und Elastizität von Solen. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 9. 29) 1

A. Magnus und *K. Gräbling*, Über die Adsorption von Sauerstoff und Ozon an Kieselsäuregel. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 9. 29) 27

B. Kamienski, Über die Phasengrenzen „ideale" Elektroden | Elektrolytlösung und Elektrolytlösung | Dielektrikum. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 9. 29) 43

Vitalius Chlopin, *Alexander Polessitsky* und *Pawel Tolmatscheff*, Über die Verteilung der radioaktiven Stoffe zwischen fester kristallinischer und flüssiger Phase. IV. Die Verteilung des Radiums zwischen festem kristallinischem Bariumnitrat und seiner gesättigten wässerigen Lösung bei $t = 0°$ und $t = 25°$. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 20. 9. 29) 57

Vitalius Chlopin und *Alexander Polessitsky*, Über die Verteilung der radioaktiven Stoffe zwischen fester kristallinischer und flüssiger Phase. V. Die Verteilung des Radiums zwischen Mischkristallen von Barium- und Bleinitrat verschiedener Zusammensetzung und ihrer gesättigten wässerigen Lösungen bei $t = 25°$. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 9. 29) 67

Bücherschau.

Georg Berg, Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe 79

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

J. J. van Laar, Über den Einfluß eines indifferenten Gases unter Druck auf den Dampfdruck des Wassers. (Eingegangen am 15. 10. 29.)

H. Freundlich und *W. Sachs*, Die Flüssigkeitsaufnahme disperser Massen und ihre Beziehung zu Hydrophilie, Quellung und Sedimentation. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 10. 29.)

L. Kirschfeld und *A. Sieverts*, Titan und Wasserstoff. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 10. 29.)

W. J. Müller und *K. Konopicky*, Zur Theorie der Ventilelektrode. Zugleich Antwort auf die Arbeit von Herrn Güntherschulze: Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 10. 29.)

J. Traube und *Siar-Hong Whang*, Über Reibungskonstante und Wasserschicht. II. (In Erwiderung an die Herren Tams und von Körösy und S. Erk.) Eingegangen am 28. 10. 29.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, besonderen Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Vorlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Über die Viskosität und Elastizität von Solen.

Von

B. Rabinowitsch.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 8. 29.)

Viskositätsmessungen an elastischen Flüssigkeiten nach der Kapillarmethode. Es wird ein Ansatz gemacht, nach welchem aus der Druckabhängigkeit des Strömungsvolumens seine Abhängigkeit von Kapillarlänge und -querschnitt berechnet wird. Der Ansatz wird an Hand des Versuchsmaterials verifiziert.

Einleitung.

Es gibt eine grosse Anzahl von Solen, Gelen und Gallerten, welche in der Literatur unter der Bezeichnung „elastische Flüssigkeiten" bekannt sind. Die theoretische Behandlung ihrer Eigenschaften aus den Molekularkräften wäre sehr schwierig; experimentell wird das Gebiet neuerdings mit Erfolg durch die Beobachtung der Strömungserscheinungen erschlossen. In der vorliegenden Arbeit wird die Strömung solcher Flüssigkeiten durch Kapillaren behandelt.

Wir entwickeln die Begriffsbildungen, die für unsere Problemstellung wesentlich sind, auf Grund der Gesetze, welche die Flüssigkeitsströmungen beherrschen.

Bei einer ruhenden Flüssigkeit gilt das Gesetz, dass im Innern ein isotroper Druck wirkt. Man definiert nun den Begriff der idealen reibungslosen Flüssigkeit durch das Postulat, dass auch in der bewegten Flüssigkeit überall ein isotroper Druck wirken soll, d. h. dass keinerlei Schubspannungen auftreten. Hier ist also die Bedingung

$$\tau = 0 \qquad (1)$$

erfüllt, worin τ die Schubspannung bedeutet. Eine ideale reibungslose Flüssigkeit würde z. B. beim Durchfluss durch eine Kapillare unter konstanter Geschwindigkeit keinerlei Energie verbrauchen; sie würde auch, einmal in Wirbelbewegung versetzt, diesen Bewegungszustand unbegrenzt beibehalten.

Die Gesetze der idealen Flüssigkeiten sind nur eine grobe Annäherung an das Verhalten der wirklichen Flüssigkeiten. Gerade die

Erfahrungen, die beim Durchpressen durch eine Kapillare gewonnen wurden, lassen das Vorhandensein einer Schubspannung deutlich erkennen. Man stellt diesen Sachverhalt dar, indem man der Flüssigkeit die Eigenschaft der Zähigkeit (Viskosität) zuschreibt. Die Zähigkeit wird nach dem NEWTONschen Elementargesetz aus der Beziehung

$$\tau = \eta \frac{dv}{dr} \tag{2}$$

definiert, worin τ die Schubspannung, η die Viskositätskonstante, dv den Geschwindigkeitsabfall und dr die Veränderung in radialer Richtung bedeutet. Alle Strömungsvorgänge zäher Flüssigkeiten entstehen durch Überlagerung der Wirkung des isotropen Druckes und der Schubspannung.

Betrachtet man einen strömenden Zylinder mit dem Radius r und der Wandstärke dr, dann ergibt sich aus der Gleichheit der beschleunigenden Kraft und der Reibung die Gleichung

$$pr^2\pi + 2r\pi\tau l = 0, \tag{3}$$

worin p der Druckabfall und l die Kapillarlänge ist. Hieraus folgt die fundamentale Beziehung

$$\tau = -\frac{rp}{2l}; \tag{4}$$

nach dem NEWTONschen Ansatz gilt

$$\eta \frac{dv}{dr} = -\frac{rp}{2l}; \tag{5}$$

daraus erhält man durch Integration die Geschwindigkeitsverteilung. Hierbei ist die Randbedingung zu berücksichtigen, dass $v_R = 0$. Es ergibt sich dann die Beziehung

$$v = \frac{(R^2 - r^2)}{4\eta l} p. \tag{6}$$

Das Strömungsvolumen ist gleich dem Flächenintegral der Geschwindigkeit über den gesamten Querschnitt

$$Q = \frac{R^4 p\pi}{8\eta l}. \tag{7}$$

Diese Gleichung ist als POISEUILLEsches Gesetz bekannt.

Die obigen Gleichungen gelten zunächst nur für stationäre laminare Strömungen; die allgemeinen, also z. B. turbulenten und nicht-

stationären Strömungen zäher Flüssigkeiten sind kompliziert und theoretisch schwer zugänglich. Trotzdem ist man in der Lage, viele praktisch wichtige Aufgaben, auch wenn sie der direkten Messung nicht zugänglich sind, auf Grund des REYNOLDSschen Ähnlichkeitssatzes zu lösen:

Zwei strömende Systeme, die geometrisch ähnlich begrenzt sind, sind auch „mechanisch-ähnlich", wenn sie durch die gleiche REYNOLDSsche Zahl beschrieben werden. Die REYNOLDSsche Zahl ist der Quotient aus kinetischer Energie und Wärme. Unter mechanischer Ähnlichkeit ist Gleichheit sämtlicher dimensionslosen Grössen zu verstehen.

Die Anwendung des REYNOLDSschen Ähnlichkeitssatzes setzt noch voraus, dass durch den Übergang von einem strömenden System zum ähnlichen die physikalischen Wirkungen an der Oberfläche nicht verändert werden. Wichtig für den Geltungsbereich dieses Satzes ist, dass er nicht nur Strömungszustände bei verschiedenen Dimensionen, Kräften usw., sondern auch solche zwischen verschiedenen Substanzen erfasst. Es würde daher genügen, das Verhalten einer einzigen Flüssigkeit zu kennen, um jenes aller anderen berechnen zu können, und es können die Strömungen sämtlicher zähen Flüssigkeiten durch eine einzige Modellsubstanz dargestellt werden. Die Gültigkeit des REYNOLDSschen Ähnlichkeitssatzes ist grundsätzlich beschränkt durch die Kompressibilität der Flüssigkeit, da sonst neben kinetischer und Wärmeenergie auch Volumenelastizität auftritt. Für unsere Zwecke kann indessen Inkompressibilität angenommen werden.

Der NEWTONsche Ansatz und das REYNOLDSsche Ähnlichkeitsgesetz bewähren sich für die meisten reinen (d. h. physikalisch und chemisch einheitlichen) Schmelzen und molekulardispersen Lösungen ausgezeichnet, sie versagen jedoch bei den „elastischen Flüssigkeiten".

Unter der hierauf Bezug nehmenden Literatur sei nur kurz auf die Arbeiten von H. GARRET[1]), A. DU PRÈ DENNING[2]), W. R. HESS[3]), E. HATSCHEK und Mitarbeitern[4]), WO. OSTWALD und Mitarbeitern[5]),

[1]) H. GARRET, Philos. Mag. (6) **6**, 374. 1903. [2]) A. DU PRÈ DENNING, Diss. Heidelberg 1903. [3]) W. R. HESS, Kolloid-Ztschr. **27**, 154. 1920. [4]) E. HATSCHEK und Mitarbeiter, Kolloid-Ztschr. **8**, 34. 1911. **13**, 88. 1913. **40**, 53. 1926. Proc. Physical Soc., London **28**, 274. 1916. The Viscosity of Liquids. London 1928. Hier auch ausführliche Literaturangaben. [5]) WO. OSTWALD und Mitarbeiter, Kolloid-Ztschr. **36**, 99. 1925. **43**, 155, 181, 190, 199, 210. 1927. **38**, 261. 1926.

A. DE WAELE[1]), H. FREUNDLICH und Mitarbeitern[2]) und auf eine Reihe in Amerika ausgeführter Arbeiten hingewiesen.

Sowohl von der amerikanischen Richtung wie von HATSCHEK und von SZEGVARI wird ein Gedankengang in den Vordergrund gestellt, der wohl zuerst von BINGHAM[3]) ausgesprochen wurde. Er lässt sich etwa folgendermassen formulieren.

Eine Flüssigkeit vermag eine gewisse Schubspannung zu tragen, ohne zu strömen. Sie hat eine Art „Fliessgrenze". Es wurde nun versucht, diese Fliessgrenze nachzuweisen. Durch derartige Ansätze werden die gefundene Druckabhängigkeit sowie die Änderung der im COUETTE-Apparat gefundenen scheinbaren Viskosität mit der Winkelgeschwindigkeit wiedergegeben.

Untersuchungen über elastische Flüssigkeiten wurden von BUCKINGHAM[4]) und SZEGVARI[5]) ausgeführt. Wir beschränken uns auf die Strömung durch kreiszylindrische Röhren und schliessen uns an eine Darstellung an, die von M. REINER[6]) gegeben wurde.

Dieser Autor geht von der schon vor ihm abgeleiteten Beziehung aus, dass bei einer laminaren stationären Strömung einer inkompressiblen Flüssigkeit dem äusseren Druckgefälle durch die Schubspannung längs der parallelen Strömungsflächen Gleichgewicht gehalten wird. Den NEWTONschen Ansatz für die Schubspannung verallgemeinert REINER im Anschluss an BINGHAM derart, dass jede Flüssigkeit eine geringe Schubspannung zu tragen vermag, ohne zu fliessen. Er stellt zwischen der Rohrwand und dem Radius $r_0 = \frac{2l}{p}|\vartheta|$ die Beziehung

$$\tau = \vartheta + \eta \frac{dv}{dr} \tag{8}$$

auf, worin ϑ die „Fliessfestigkeit" ist. Durch Integration erhält man die Verteilung der Geschwindigkeit über den Querschnitt; die Integrationskonstante wird auch hier durch die Randbedingung eliminiert, dass die Flüssigkeit an der Rohrwandung haftet. Die Geschwindigkeitsverteilung wird dann

[1]) A. DE WAELE, J. Oil. and Colour Chem. Assoc. **6**, 33. 1923. (Bei WO. OSTWALD zitiert.) [2]) H. FREUNDLICH und Mitarbeiter, Z. physikal. Chem. **108**, 153, 167. 1924 und einige spätere Arbeiten. [3]) BINGHAM, Fluidity and Plasticity. New York 1922. Proc. Amer. Soc. Test. Mat. **19**, 641. 1919. [4]) BUCKINGHAM, Proc. Amer. Soc. Test. Mat. **21**, 1154. 1921. [5]) SZEGVARI, Z. physikal. Chem. **108**, 153. 1924. [6]) M. REINER, Kolloid-Ztschr. **39**, 80, 314. 1926. **43**, 1, 72. 1927.

$$v = \frac{1}{\eta}\frac{p}{2l}\left[\frac{R^2 - r^2}{2} - r_0(R - r)\right], \tag{9}$$

innerhalb des Radius r_0 ist die Geschwindigkeit konstant.

Das Strömungsvolumen Q ergibt sich zu

$$Q = \frac{R^4 \pi p}{8 \eta l}. \tag{7}$$

Diese Gleichung wird als POISEUILLEsches Gesetz bezeichnet. Nach REINER erhält man dagegen die Beziehung

$$Q = \frac{R^4 \pi p}{8 \eta l}\left[1 - \frac{7}{3}\frac{\vartheta l}{p R} + \frac{16}{3 p^4}\left(\frac{\vartheta l}{R}\right)^4\right]. \tag{10}$$

Die Arbeit von REINER gibt bisher die einzige zusammenfassende Darstellung der Theorie der elastischen Flüssigkeiten, welche allgemeine Gültigkeit beansprucht.

Es wurde nun von verschiedener Seite versucht, die Existenz einer Fliessgrenze nachzuweisen, und zwar von HERSCHEL und BULKLY[1]) an Gummisolen, von HATSCHEK an Gelatine- und Stärkesolen und von FARROW, LOWE und NEALE[2]) an Stärkegelen, sowohl nach der Kapillar-, als auch nach der COUETTE-Methode. Es ist in keinem Falle gelungen, die Existenz einer Fliessgrenze nachzuweisen. Die BINGHAM-REINERsche Theorie konnte daher trotz ihrer sehr plausiblen Annahmen noch nicht als experimentell gesichert gelten.

Aus diesen Arbeiten geht zweifellos hervor, dass das POISEUILLEsche Gesetz bei den elastischen Flüssigkeiten nicht gilt. Selbstverständlich gilt auch der REYNOLDSsche Ähnlichkeitssatz nicht. Während nämlich die zur Erzeugung der Strömung aufgewendete Arbeit bei einer gewöhnlichen Flüssigkeit vollständig in kinetische Energie und Wärme umgewandelt wird, speichern die elastischen Flüssigkeiten einen Teil davon als potentielle Energie auf. Dieser Sachverhalt lässt sich durch Dreieckskoordinaten übersichtlich darstellen[3]).

Die Gesamtenergie sei in drei Summanden zerlegt, in die kinetische, elastische und Wärmeenergie.

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{elast}} + E_{\text{wärme}}.$$

---

[1]) HERSCHEL und BULKLY, Proc. Amer. Soc. Test. Mat. **23**, 2, 466. 1923. **26**, 2. 1926. J. Ind. Eng. Chem. **13**, 703. 1921. [2]) FARROW, LOWE und NEALE, J. Text. Inst. **19**, 18. 1928. [3]) R. O. HERZOG und K. WEISSENBERG, Kolloid-Ztschr. **46**, 277. 1928.

Dann lässt sich für jede bestimmte Beanspruchung die Strömung mit Hilfe von Dreieckskoordinaten durch einen Punkt in dem gleichseitigen Dreieck E_{kin}, E_{elast}, $E_{wärme}$ darstellen und ihm entsprechend der Strömung Elastizität, Fluidität und Zähigkeit zuschreiben.

Die Eckpunkte des Dreiecks geben die idealisierten Grenzfälle. Alle gewöhnlichen viskosen, unelastischen Flüssigkeiten werden durch Punkte auf der Linie E_{kin}—$E_{wärme}$, wie immer die Beanspruchung sein mag, dargestellt, es wird also keinerlei elastische Energie aufgespeichert und die zugeführte Energie lediglich zwischen E_{kin} und $E_{wärme}$ aufgeteilt (Fig. 1).

Es besteht nun die Aufgabe, das Reynoldssche Ähnlichkeitsgesetz derart zu verallgemeinern, dass es Systeme umfasst, in denen

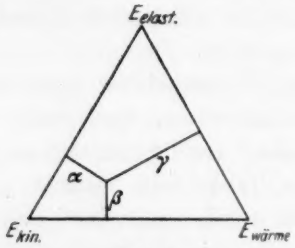

Fig. 1.

ausser kinetischer Energie und Wärme auch potentielle Energie auftritt. In diesem Falle würde sich das Verhalten der elastischen Flüssigkeiten ebenso aus einer Modellsubstanz ableiten lassen, wie es bei den gewöhnlichen zähen Flüssigkeiten der Fall ist.

I. Versuche.

1. Die Apparatur.

Beim Bau der Apparatur war folgende Problemstellung gegeben. Es musste möglich sein, in einfacher Weise Kapillarlänge, Kapillarquerschnitt und angelegten Druck zu variieren. Zur Durchführung dieser drei Versuchsreihen waren wesentlich höhere Drucke notwendig, als die bei gewöhnlichen Viskosimetern gebräuchlichen, die weit unter 1 Atm. bleiben. Bei der Veränderung der Kapillarlänge in weiteren Grenzen (die Variationen lagen zwischen 1 und 100 cm) mussten die für vergleichbare Ausflussmengen nötigen Drucke daher auch auf das 100fache — wie sich später ergeben wird, wären eigentlich noch höhere Werte nötig gewesen — gebracht werden. Es erwies sich daher als nötig, bis zu 60 Atm. und stellenweise auch darüber hinaus zu gehen. Hierzu wurde eine Apparatur verwendet, die schematisch in Fig. 2 dargestellt ist. Es bezeichnen: a = Druckbombe (Luft) 125 Atm.; b = Flaschenventil; c = Regulierventil; d = Kupferschlauch mit T-Stück; e = Manometeranschluss;

f = Auslassventil; g = Drucktopf; h = Glasgefäss zur Aufnahme der Flüssigkeit; i = aufschraubbarer Deckel; k = Kupferrohr mit breitem Lumen; l = Verbindungsbogen; m = Düsenfassung; n = Kapillare; o = Wägegläschen.

Die ganze Apparatur war auf 150 Atm. Gebrauchsdruck berechnet. Das Manometer bei e war auswechselbar; bei den Versuchen, bei welchen der Druck variiert wurde, erwies es sich als notwendig, verschiedene Manometer, entsprechend dem jeweils erforderlichen Messbereich einzusetzen. Das Ventil bei f diente dazu, nicht vermeidbare Überdrucke schnell gegen die Atmosphäre auszugleichen, wie auch nach Beendigung jedes Versuchs die Apparatur sofort druckfrei zu machen. Grosse Schwierigkeiten bot die Ausführung der Teile g bis n. Es musste auf die Wahl des Materials besondere Sorgfalt verwendet werden. Die ganze Apparatur wurde aus Messing hergestellt, lediglich die Verbindungsschläuche waren aus Kupfer.

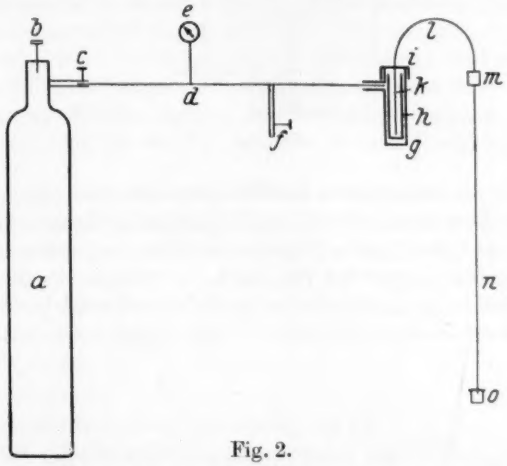

Fig. 2.

Alle in Betracht kommenden Teile waren mit Fiberringen gedichtet; die Verschraubungen mussten wegen der hohen auf ihnen lastenden Drucke sehr stark dimensioniert werden. Der kupferne Verbindungsbogen l mündet bei m in den Messingkopf, in welchem die eigentliche Befestigung der Kapillare erfolgt. Die Hauptschwierigkeit bestand darin, die Glaskapillare einerseits in das Metall druckdicht einzukitten und sie andererseits beim Zuziehen der Schrauben nicht zu zertrümmern. Durch einen kleinen Kunstgriff wurde beides ermöglicht. Die Kapillare wurde nämlich unter Verwendung einer Bleidichtung mit Schellack in einen kleinen Messingdüsenkopf eingeschmolzen und letzterer konnte nun durch festes Anziehen der Schrauben dicht angepresst werden. Die Schellackverbindung hielt den grössten Drucken stand (siehe Fig. 3).

Als Kapillarröhren wurden zunächst die in der Kunstseidenindustrie üblichen Spinndüsen, jedoch mit grösserer kapillarer Länge (70 bis 250 μ Lumen, etwa 10 mm Länge) verwendet; als es nötig wurde, von grösseren Kapillarlängen auszugehen, wurden an käufliche, etwa 1 m lange Glaskapillaren, die unter dem Mikroskop sorgfältig auf ihre regelmässige Zylinderform geprüft worden waren, den Spinndüsen (in der Figur als „Glaskörper" bezeichnet), analoge Ansätze wie in Fig. 3 angeblasen.

Die Druckmessung erfolgte durch vier Manometer, von denen das jeweils benötigte an den Stutzen e angeschraubt wurde. Ihre Messbereiche waren 1 bis 5, 1 bis 10, 1 bis 50 und 1 bis 100 Atm. Sämtliche Instrumente waren geeicht. Über den Zustand, in welchem die Substanzen zur Untersuchung gelangten, ist folgendes zu sagen. Bei den zunächst an Spinndüsen angestellten Versuchen schien die Durchführbarkeit in Frage gestellt, da sich trotz Verwendung nur sorgfältigst gereinigter

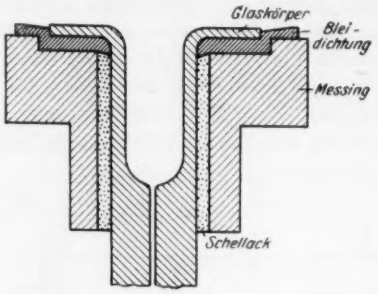

Fig. 3.

Reagentien die 70 bis 170 μ breiten Lumina sehr leicht verstopften. Das Einbauen einer Filterscheibe kam nicht in Frage, weil sie als Stauscheibe gewirkt und den Druck unkontrollierbar geschwächt hätte. Es erwies sich daher als unumgänglich notwendig, eine eigene Druckfiltrierapparatur zu bauen, in welcher die zu untersuchenden Flüssigkeiten unter 15 Atm. zunächst durch ein Nickeldrahtsieb, dann durch Watte und schliesslich durch feinsten Filtrierfilz — entsprechend den verschiedenen Grössen

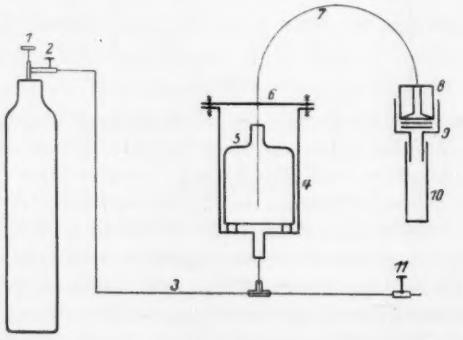

Fig. 4.

der Verunreinigungen — gepresst wurden. Da auch die so vorbehandelten Flüssigkeiten oft noch die Röhren verstopften, musste der Filtriervorgang wiederholt werden. Die zweimal filtrierten Flüssigkeiten erwiesen sich als physikalisch vollkommen homogen und enthielten keine sichtbaren Verunreinigungen mehr.

In Fig. 4 ist die Filtriervorrichtung schematisch dargestellt. Es bedeuten: 1 = Ventil an der Druckflasche; 2 = Regulierventil; 3 = Kupferschlauch mit

T-Stück; 4 = Filtertopf; 5 = Glasflasche mit der zu filtrierenden Flüssigkeit; 6 = druckdicht aufgeschraubter Deckel; 7 = Kupferrohr, welches durch den Deckel geht und bei 8 = den Filterkopf trägt; 9 = hält das Nickelsieb, die Watte und das Filzfilter, indem es auf 8 aufgeschraubt wird; 10 = Probegläschen zur Aufnahme der gereinigten Lösung; 11 = Auslassventil.

Natürlich mussten die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit in Berührung stehenden Teile der Apparaturen peinlich sauber gehalten werden, da schon kleinste Verunreinigungen ausreichten, um die Kapillare zu verstopfen. Daher wurden die in Betracht kommenden Teile nach jedem Versuch mindestens 24 Stunden in einen Behälter gelegt, der mit dem entsprechenden Lösungsmittel (bei Acetylcellulose-lösungen z. B. Aceton) gefüllt war. Damit dadurch nicht die Weiterarbeit gestört werde, wurden alle Teile auswechselbar und in vier bis zehn Exemplaren ausgeführt.

Es sei schliesslich noch auf mögliche Temperaturfehler eingegangen. Infolge der grossen Dimensionen der Apparatur war es nicht möglich, sie in einen Thermostaten einzubauen. Doch wurde darauf geachtet, dass sich die Temperatur während jedes Versuchs keinesfalls stärker als um 0·3° C veränderte. Eine einfache Rechnung ergibt nun, dass die Konstanthaltung der Temperatur innerhalb 0·3° C äquivalent ist der Messgenauigkeit, mit welcher sich etwa 60 Atm. Überdruck einhalten lassen.

2. Die untersuchten Substanzen.

Da es sich um die Feststellung handelte, inwieweit reine Flüssigkeiten vom Typus des Glycerins als Modellsubstanzen für Sole verwendet werden können, musste zunächst das Verhalten der ersteren geprüft werden. In zweiter Linie wurden die Sole untersucht. Als zur ersten Gruppe gehörig erwiesen sich folgende Substanzen:

Glycerin, 86% ig,
Ricinusöl,
Leichtöl,
Maschinenöl, 28·2 Englergrade bei 20° C,
Mennige Anstrichfarbe (Suspension) mit 13·3% Leinölfirnis,
Bienenhonig,
Bienenhonig mit 10% Wasserzusatz,
Lösung von Kolophonium in Terpentinöl (im Verhältnis 1:2),
Lichtfiltergelatine (Agfa) 1% ige Lösung in Wasser.

An Solen wurden folgende Substanzen untersucht:

Acetylcellulose in Aceton 10% ig,
Nitrocelluloselösung 23% ig,
Nitrocellulose in Aceton 10% ig,
„ „ „ 12·5% ig,
„ „ „ 15% ig,
„ „ „ 20% ig,
Rohkautschuk, 7% ige Lösung in Benzol.

3. Beschreibung und Gang der Versuche.

Die durchgeführten Untersuchungen wurden auf laminare, stationäre Strömungen beschränkt. Die Versuche gingen derart vor sich, dass eine Flüssigkeit durch eine Kapillare von bestimmter Länge und Querschnitt unter einem genau

gemessenen Druck ausgepresst wurde. Die in der Zeiteinheit ausgeströmte Menge wurde auf der analytischen Waage gewogen. Bei gegebener Temperatur ist die Ausflussmenge einer bestimmten Flüssigkeit eine Funktion der drei Variablen: Kapillarlänge, Kapillarquerschnitt, Druck.

Die Versuche wurden nun derart durchgeführt, dass zwei von diesen drei Variablen konstant blieben und nur eine variiert wurde. So entstanden die „Längenversuche" (bei konstantem Querschnitt und Druck wurde lediglich die Länge verändert), die „Querschnittsversuche" (bei konstanten Längen- und Druckwerten wurde der Querschnitt verändert) und schliesslich die „Druckversuche" (Länge und Querschnitt konstant, Druck variabel). Diese drei Versuchsarten wurden auch in folgender Weise kombiniert:

Bei einer etwa 1 m langen Kapillare werden Druckversuchsreihen vorgenommen. Nach ihrer Beendigung wird die Kapillare verkürzt und abermals der Druck auf die gleichen Werte verändert. Die Verkürzung und Druckvariation wird so lange wiederholt, bis die Kapillare auf etwa 1 cm verkürzt ist. Man erhält so eine Anzahl Druckversuchsreihen und durch Zusammenstellung der Versuche mit gleichem Druck eine Reihe von Längenversuchen. Es empfahl sich hierbei, die Verkürzung immer um einen bestimmten Faktor, z. B. die Hälfte, vorzunehmen, so dass die Abstände der einzelnen Punkte im Logarithmenraster gleich gross wurden. Durch analoge Versuche an Kapillaren mit verschiedenem Lumen erreicht man auch Veränderung des Querschnitts.

Von den zahlreichen durchgeführten Versuchen können wegen Raummangels nur die wichtigsten beschrieben werden. Die Versuchsergebnisse sind graphisch dargestellt; die Daten sind überall direkt ablesbar. Nur bei den zwei letzten Figuren erscheint es notwendig, die abgelesenen Werte gesondert mitzuteilen, da auf den Koordinatenachsen Funktionen der abgelesenen Werte aufgetragen sind (siehe Tabellen 1—3, S. 13—16).

Es zeigen:

Fig. 5a. Längenabhängigkeit einer 10%igen Acetylcellulose-Acetonlösung.

Fig. 6. Druckabhängigkeit derselben Lösung.

Fig. 7. Längen- und Druckabhängigkeitsversuche an 86%igem Glycerin.

Fig. 8—9. Längen-, Druck- und Querschnittsversuche an verschiedenen Flüssigkeitstypen; kombiniert dargestellt in der unten (S. 21) zu besprechenden $\frac{m}{r^3} - \frac{rp}{l}$-Darstellung (mit zugehörigen Tabellen 1—3, S. 13—16).

Im folgenden seien die erwähnten Versuchsdaten mitgeteilt; die beiden letzten Vertikalkolonnen geben die $\frac{m}{r^3}$- bzw. $\frac{rp}{l}$-Werte.

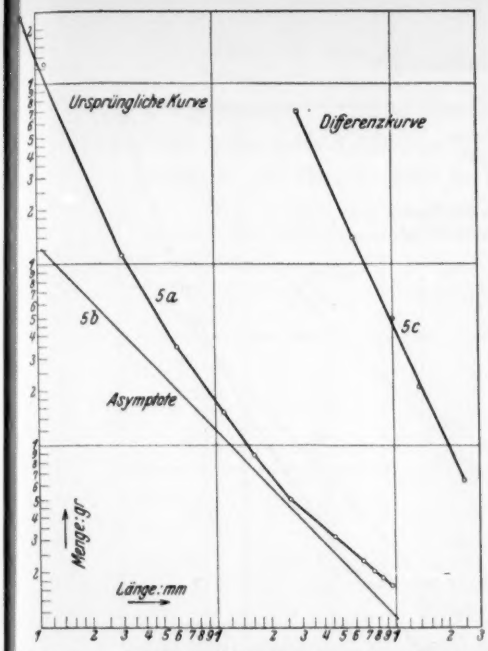

Fig. 5. Graphische Zerlegung einer „Längenkurve". Substanz: 10%ige Acetylcellulose-Acetonlösung.

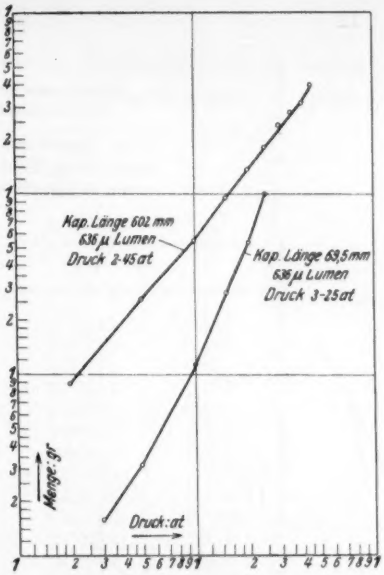

Fig. 6. Druckabhängigkeit bei verschiedenen kapillaren Längen. Substanz: 10%ige Acetylcellulose-Acetonlösung.

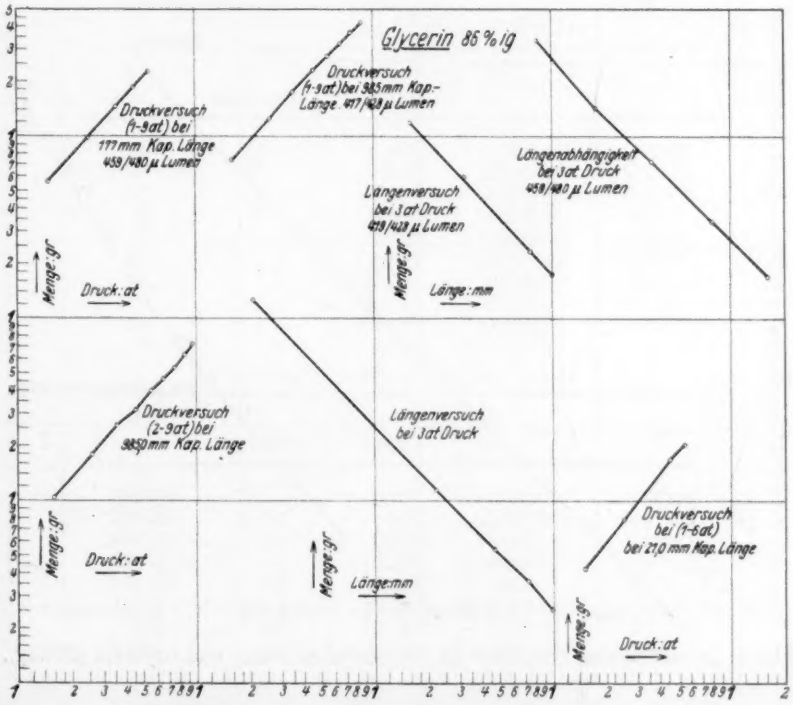

Fig. 7. Druck- und Längenversuche an Glycerin.

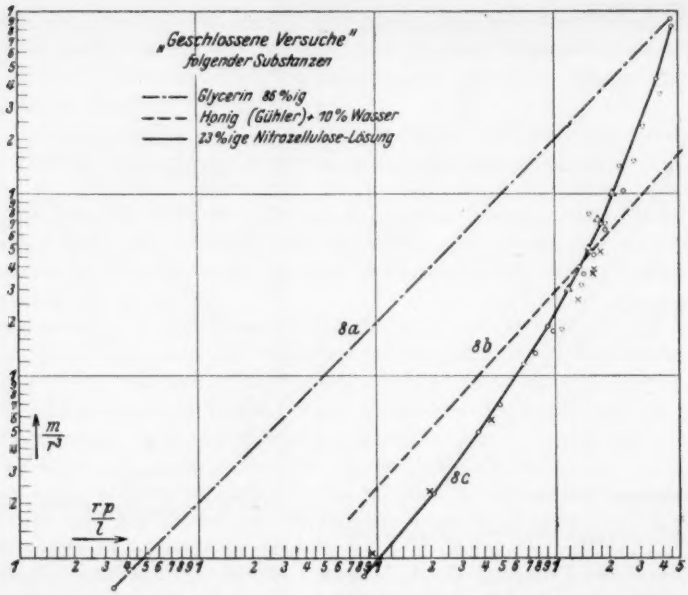

Fig. 8.

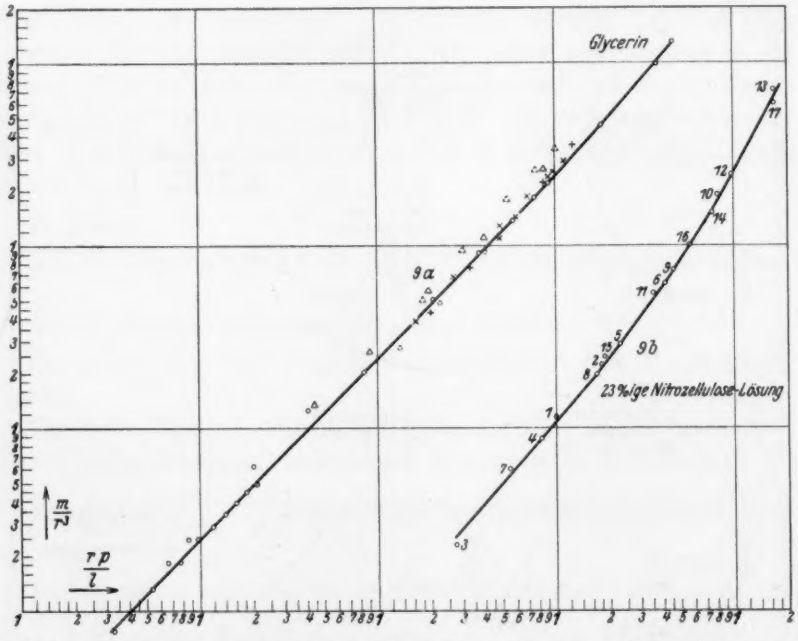

Fig. 9. „Geschlossene Versuche" an Nitrocelluloselösung und Glycerin (80%ig).

Tabelle 1. Substanz: 23%ige Lösung von Nitrocellulose in einem Gemisch von organischen Lösungsmitteln. Untersuchungen: 1. Querschnitts-, 2. Druck- und 3. Längenversuche. Fig. 8c.

1. Querschnittsversuche. Länge 9·0 mm.

Durchmesser $2r$ μ	Druck Atm.	m Gramm	$\frac{m}{r^3} \cdot 10^{-5}$	$\frac{rp}{l}$
136	20	0·103	0·00412	0·140
136	15	0·0127	0·00218	0·105
163	20	0·255	0·00479	0·18
163	15	0·137	0·00257	0·135
163	18	0·201	0·00378	0·162
194	15	0·422	0·00462	0·162
194	18	0·622	0·00682	0·194
194	10	0·163	0·00179	0·108
194	13	0·286	0·00314	0·140
214	15	0·802	0·00715	0·1175
214	10	0·335	0·00298	0·119
214	13	0·561	0·0050	0·155
214	17·8	1·12	0·010	0·212
282	10	2·1812	0·00775	0·1505
282	15	4·0288	0·0143	0·235
282	20	6·63	0·0236	0·313
282	25	10·1204	0·0360	0·393

2. Druckversuche. Lumen: 700/752 μ.

p Atm.	l Millimeter	m Gramm	$\frac{m}{r^3} \cdot 10^{-5}$	$\frac{rp}{l}$
15	639	0·573	0·0001195	0·00852
20		0·737	0·000154	0·01135
35		1·34	0·000281	0·01985
8	37·5	6·2292	0·001305	0·0774
5		3·2648	0·000682	0·0484
10		8·36	0·001750	0·0969
15		17·2	0·00360	0·1455
20		29·62	0·00620	0·194
25		49·53	0·01010	0·242

3. Längenversuche. Druck: 8 Atm.

$2r$ μ	l Millimeter	m Gramm	$\frac{m}{r^3} \cdot 10^{-5}$	$\frac{rp}{l}$
700/752	315	0·492	0·000103	0·00222
700/752	149·7	1·0892	0·000228	0·01935
700/752	67·0	2·6982	0·000564	0·0433
700/752	37·5	6·229	0·00130	0·0774
700/752	18·0	17·466	0·00366	0·161
605	41·5	3·179	0·00115	0·0654
605	19·7	10·729	0·00389	0·138
605	9·7	41·1	0·01492	0·280

Tabelle 2. Druckabhängigkeit von Gühler — Honig + 10% Wasser. Dichte $d = 1{\cdot}353$. Temperatur 18·2°. Kapillarlumen 500 μ. Kapillarlänge 30·0 mm. Fig. 8b.

Druck Atm.	Menge Gramm	$\frac{m}{r^3} \cdot 10^{-5}$	$\frac{rp}{l}$
1	0·4414	0·000283	0·00834
2·5	1·195	0·000763	0·02084
4·5	2·206	0·00141	0·0375
7	3·53	0·00226	0·0583
11	5·464	0·00350	0·0918
22	11·668	0·00746	0·183
45	26·70	0·0171	0·375
55	37·44	0·0240	0·458

Die Kurve ist auf Volumen reduziert, also alle Werte sind durch die Dichte 1·353 dividiert.

Tabelle 3. Geschlossene Versuche (Druck-, Längen- und Querschnittsabhängigkeit) an 86%igem Glycerin und 23%iger Nitrocelluloselösung.

1. Glycerin (86%ig). Temperatur 20·8° C. $l = 9{\cdot}0$ mm. Fig. 9a.

1. Querschnittversuche. $l = 9{\cdot}0$ mm.

	p Atm.	m Gramm	$\frac{m}{r^3}$	$\frac{rp}{l}$
A 136 μ	1·5	0·0784	250·00	0·0113
	3·6	0·208	663·0	0·0272
	6·5	0·391	1245·0	0·0492
	9·5	0·582	1860·0	0·0718
B 163 μ	1·5	0·147	277·0	0·0135
	2·5	0·258	486·0	0·0225
	4·5	0·488	920·0	0·0405
	6·5	0·730	1370·0	0·0585
	8·5	0·972	1830·0	0·0765
C 194 μ	1·5	0·354	389	0·0162
	2·5	0·615	676	0·0269
	4·5	1·17	1290	0·0485
	6·5	1·70	1870	0·070
	8·5	2·19	2410	0·0916
D 214 μ	1·5	0·573	508	0·0179
	2·5	1·06	944	0·0298
	4·5	2·01	1790	0·0536
	6·5	2·95	2620	0·0774
	8·5	3·87	3440	0·101
E 282 μ	1·5	0·979	348	0·0235
	2·5	1·722	613	0·0392
	4·5	3·276	1165	0·0705
	6·5	4·767	1700	0·1020
	8·5	6·16	2190	0·133

Tabelle 3 (Fortsetzung).

2. Druckversuche.

	p Atm.	m Gramm	$\frac{m}{r^3}$	$\frac{rp}{l} \cdot 10^{-4}$
$A\,2r = 422\,\mu$	1·5	0·0733	7·80	3·22
	2·5	0·1242	13·2	5·36
$l = 985{\cdot}0$ mm	3·6	0·1736	18·5	7·70
	4·5	0·2274	24·2	9·65
	5·5	0·2724	29·0	11·8
	6·5	0·3200	34·0	13·9
	7·5	0·3704	39·4	16·1
	8·5	0·4215	44·8	18·2
	9.5	0·4703	50·0	20·8

	p Atm.	m Gramm	$\frac{m}{r^3}$	$\frac{rp}{l}$
$B\,2r = 469\,\mu$	1.5	5·593	430	0·0199
	2.5	9·7728	752	0·0332
	3·6	14·1768	1090	0·0478
$l = 17{\cdot}7$ mm	4·5	18·4680	1420	0·0597
	5·5	22·51	1730	0·0730
	6·5	29·034	2240	0·0864
	7·5	33·090	2540	0·0996
	8·5	37·956	2920	0·113
	9.5	46·49 (?)	3570	0·126

3. Längenversuche.

	l Millimeter	m Gramm	$\frac{m}{r^3}$	$\frac{rp}{l}$
$A\,2r = 422\,\mu$	985·0	0·1736	18·5	0·000644
3 Atm.	745·5	0·2330	24·8	0·000850
	319·5	0·5888	62·6	0·00198
	159·0	1·178	125·2	0·00398
$B\,2r = 469\,\mu$	162·5	1·7265	133·0	0·00434
	79·0	3·3985	261·5	0·00893
3 Atm.	36·7	7·2404	557·0	0·0192
	17·7	14·1768	1090·0	0·398
	8·3	33·5	2580	0·850

2. 23 %ige Nitrocelluloselösung. Kapillarlumen 506/543 μ. Temperatur 22·2° C. $l = 649{\cdot}0$ mm. Fig. 9b.

	Druck Atm.	Menge Gramm	$\frac{m}{r^3}$	$\frac{rp}{l}$	Bezeichnung
$l = 649{\cdot}0$ mm	25	0·2042	11·4	0·0101	1
	45	0·392	21·9	0·0181	2
$l = 287{\cdot}0$ mm	3	0·0408	2·28	0·00274	3
	9	0·1560	8·73	0·00821	4
	25	0·5147	28·8	0·0228	5
	45	1·1054	6·18	0·0411	6
$l = 141{\cdot}5$ mm	3	0·1045	5·85	0·00555	7
	9	0·350	19·55	0·0167	8
	25	1·3071	7·30	0·0463	9
	44·3	3·3136	18·5	0·821	10
$l = 66{\cdot}5$ mm	9	0·9718	54·3	0·0357	11
	25	4·3238	241·0	0·0985	12
	43·3	12·5704	702·0	0·171	13
$l = 31{\cdot}5$ mm	9	2·7040	15·1	0·0748	14
$l = 14{\cdot}0$ mm	1	0·4408	24·6	0·0187	15
	3	1·796	100·0	0·0561	16
	9	10·7628	601·0	0·168	17

Es handelt sich nun darum, bei den drei Versuchsreihen die Ausflussmenge als Funktion

1. der Kapillarlänge (Querschnitt, Druck konstant),
2. des Druckes (Querschnitt, Kapillarlänge konstant),
3. des Querschnitts der Kapillaren (Druck, Kapillarlänge konstant), wie sie in den Tabellen zusammengestellt wurden, empirisch zu ermitteln. Hierzu lässt sich das nachfolgend gekennzeichnete graphische Verfahren benutzen.

II. Bestimmung der empirischen Gesetzmässigkeit durch ein graphisches Verfahren.

Die Funktion wird als eine Potenzreihe angesetzt; das graphische Verfahren soll die Koeffizienten der Potenzreihe ermitteln. Zu diesem Zweck empfahl sich die Darstellung im Logarithmenraster. Die Exponenten der einzelnen Glieder einer Potenzreihe lassen sich hier am einfachsten ermitteln, denn jede Potenzkurve

$$y = kx^n \tag{12}$$

wird entsprechend der Logarithmierung

$$\log y = \log k + n \log x \tag{13}$$

in eine Gerade verwandelt, deren Richtungstangens dem Exponenten n gleich wird, während das additive Glied $\log k$ lediglich eine Parallelverschiebung bewirkt. Der Richtungskoeffizient n (Tangens des Neigungswinkels) der Geraden wird dann ein Mass für den Potenzexponenten, so zwar, dass ein Neigungswinkel von 45° die erste Potenz bedeutet, ein solcher von 63° 26′ der zweiten Potenz entspricht. Bei den vorliegenden Kurven lassen sich auf den ersten Blick zwei Gruppen unterscheiden:

1. Solche, die auf ihrer ganzen Länge einen Neigungswinkel von 45° aufweisen (erste Potenz) und

2. Kurven, bei welchen die Richtungen der angelegten Tangenten einen allmählichen Anstieg von 45° auf 63° und mehr zeigen.

Hier lag nun die Vermutung nahe, dass letztere Kurven aus einer linearen und einer quadratischen Komponente additiv zusammengesetzt sind. In erster Näherung lässt sich für solche Kurven die Gleichung

$$M = \frac{A}{l} + \frac{B}{l^2} \tag{14}$$

aufstellen, worin A die für die lineare, B die für die quadratische Komponente charakteristische Materialkonstante und l eine Variable ist; bei den Versuchen zur Bestimmung der Abhängigkeit der Ausflussmenge von der Kapillarlänge bedeutet l die letztere, M die ausgepresste Menge. Die Zulässigkeit obiger Analysis in zwei Komponenten ergab sich aus der graphischen Zerlegung der Kurven, da man durch Anlegen einer Asymptote an den linearen Kurvenast (also quasi Abgrenzung der linearen Komponente) das quadratische Glied überraschend einfach isolieren kann. In der Fig. 5 ist dies durchgeführt. Im linken Teil der Zeichnung ist der zwischen Kurve und Asymptote liegende jeweilige Wert, da es sich ja um eine Darstellung im Logarithmenraster handelt, zuerst punktweise vermessen und hierauf sind im rechten Teil diese Ordinatenwerte nochmals aufgetragen. Der auf diese Weise isolierte „quadratische Teil" zeigt nun einen Neigungswinkel von 63·5°. Hierdurch ist einwandfrei gezeigt, dass der eine Teil der Kurve eine Potenzfunktion mit dem Exponenten 2 ist.

Zur Bestimmung des absoluten Wertes der Konstanten A und B wurde ebenfalls eine graphische Methode gewählt. Um nämlich in der Gleichung

$$M = \frac{A}{l} + \frac{B}{l^2} \tag{14}$$

für gefundene M, l-Paare die Konstanten AB zu ermitteln, kann man

Gleichung (14) als lineare Funktion zweier Variablen auffassen, wobei wir A und B durch ξ und η ersetzen wollen. Gleichung (14) lautet dann

$$M = \frac{\xi}{l} + \frac{\eta}{l^2}. \tag{15}$$

Dividiert man diese Gleichung durch M, so geht sie über in

$$1 = \frac{\xi}{Ml} + \frac{\eta}{Ml^2}, \tag{15a}$$

worin Ml bzw. Ml^2 die Abschnitte auf der Abszissen- bzw. Ordinatenachse bedeuten. Will man also aus bekannten M, l-Werten die ξ, η-Werte (vorher A-, B-Konstanten genannt) ableiten, so muss man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem mindestens zwei Gerade, entsprechend zwei Versuchen, miteinander zum Schnitt bringen (siehe Fig. 10). Die Koordinaten der Schnittpunkte ergeben dann die direkten Werte für A und B. Eine gute Kontrolle der Messgenauigkeit wird ermöglicht, indem man nicht zwei, sondern mehrere Gerade zum Schnitt bringt, also die Ergebnisse mehrerer Versuche verwendet. Es entsteht dann in der Regel aus n Versuchen ein n-eckiges Polygon, dessen Schwerpunkt sinngemäss das Mittel aus den n Werten darstellt und dessen Fläche um so kleiner ausfällt, je genauer die Versuche waren. Nach diesem graphischen Verfahren lassen sich auch alle analog aufgebauten Gleichungen analysieren.

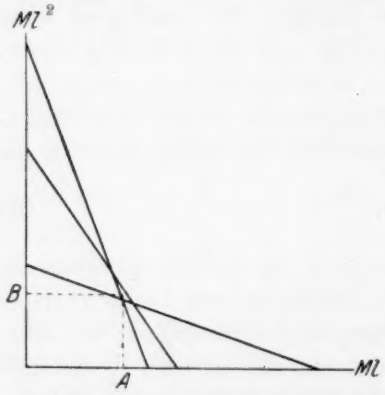

Fig. 10. Die gestrichelten Linien schneiden sich im Schwerpunkt des kleinen Polygons, in diesem Falle einem Dreieck, da nur drei Versuche zur Auswertung benutzt werden.

III. Theorie.

1. Allgemeine Theorie[1]).

Um zu einem Ansatz zu gelangen, der die Gesamtheit der elastischen Flüssigkeiten umfasst, sei angenommen, dass bei einer stationären laminaren Strömung die deformierende Kraft sich als das

[1]) Die allgemeine Theorie wurde von K. Weissenberg entwickelt. Eine kurze Darstellung derselben haben R. Eisenschitz, B. Rabinowitsch und K. Weissenberg in den Mitteilungen des Staatlichen Materialprüfungsamtes veröffentlicht (in Druck).

Produkt aus Schubspannung und Lamellenfläche darstellen lässt. Aus dem Begriff der stationären Strömung wird gefolgert, dass sich unter einer bestimmten Kraft eine bestimmte Deformationsgeschwindigkeit einstellt (im Gegensatz zum festen Körper, bei welchem sich eine Deformation ergibt).

Die Formänderung bei einer stationären laminaren Strömung wird beschrieben durch die Relativgeschwindigkeit, mit der zwei benachbarte Schichten aneinander vorbeigleiten, also durch die Grösse $\frac{dv}{dr}$. Hierin bedeutet v die Geschwindigkeit, r den variablen Abstand von der Rohrachse. Diese Überlegungen werden prägnant formuliert durch die Gleichung

$$\frac{\partial v}{\partial r} = f(\tau), \tag{16}$$

worin ∂v den Geschwindigkeitsabfall auf der Strecke ∂r bedeutet[1]). Ferner gilt die fundamentale Beziehung

$$\tau = -\frac{rp}{2l}; \tag{4}$$

man erhält für die Geschwindigkeitsverteilung die Gleichung

$$v_0 - v_r = \int_0^r f(\tau)\,dr = \frac{2l}{p}\int_0^\tau f(\tau)\,d\tau; \tag{17}$$

v_0 errechnet sich aus der Randbedingung

$$v_r = 0; \tag{18}$$

es gilt daher

$$v = \frac{2l}{p}\int_R^r f(\tau)\,d\tau. \tag{19}$$

Die ausgeströmte Menge Q berechnet sich mit

$$Q = 2\pi\int_0^R v_r\,dr = 2\pi\left[\,v\,\frac{r^2}{2}\,\Big|_0^R - \int_0^R \frac{r^2}{2}\,\frac{dv}{dr}\,dr\right]. \tag{20}$$

---

[1]) Die Grundlagen der hier dargestellten Theorie, der Ansatz (16) und die Gleichung (23) wurden von R. O. Herzog und K. Weissenberg auf der Hamburger Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 21. September 1928 vorgetragen (Kolloid-Ztschr. **46**, 277. 1928). Betrachtungen ähnlicher Art wurden bald darauf von H. Kroepelin (Kolloid-Zeitschr. **47**, 294. 1929) und von W. Haller und V. Trakas (Kolloid-Ztschr. **47**, 304. 1929) mitgeteilt.

Das erste Glied verschwindet infolge der oben erwähnten Randbedingung und es wird

$$Q = 2\pi\left(\frac{2l}{p}\right)^3 \int_0^{\tau_R} \frac{\tau^2}{2} f(\tau)\, d\tau = 2\pi R^3 \frac{1}{\tau_R^3} \int_0^{\tau_R} \frac{\tau^2}{2} f(\tau)\, d\tau, \tag{21}$$

wobei

$$\tau_R = \frac{Rp}{2l}. \tag{22}$$

Gleichung (21) lässt sich auch in folgender Form schreiben:

$$Q = 2\pi R^3 F(\tau_R). \tag{23}$$

In dieser Gleichung sind nur direkt messbare Variable enthalten. Ist $F(\tau_R)$ bekannt, so kann auf einfache Weise die Funktion $f(\tau)$ berechnet werden.

Definitionsgemäss ist

$$F(\tau_R) = \frac{1}{\tau_R^3} \int_0^{\tau_R} \frac{\tau^2}{2} f(\tau)\, d\tau. \tag{24}$$

daher ergibt sich

$$\frac{d}{d\tau_R} F(\tau_R) = \frac{f(\tau_R)}{2\tau_R} - \frac{3}{\tau_R} F(\tau_R) \tag{25}$$

und

$$f(\tau_R) = 6F(\tau_R) + 2\tau_R F'(\tau_R). \tag{26}$$

a) Aufstellung einer Funktion $F(\tau_R)$.

Die direkten Versuchsergebnisse sind Messungsreihen, in welchen das Strömungsvolumen in Abhängigkeit von Druckabfall, Rohrlänge oder Rohrweite bestimmt wurde. Aus der Theorie ist kein Anhalt über den Verlauf dieser drei Funktionen zu entnehmen, doch erlaubt sie einen Schluss auf einen Zusammenhang zwischen ihnen. Aus Gleichung (23) ergibt sich nämlich eindeutig die Abhängigkeit von zwei Variablen, wenn die der dritten ermittelt wurde. Ist also z. B. die Abhängigkeit der Ausströmungsmenge von der Kapillarlänge bekannt, so lässt sich die Abhängigkeit vom Kapillarlumen und vom Druck theoretisch vorausberechnen und durch die vorgenommenen Messungsreihen kontrollieren. Die Abhängigkeit der Ausflussmenge von den erwähnten drei Variablen muss sich somit durch eine einzige Funktion $F\left(\frac{Rp}{2l}\right)$ ausdrücken lassen. Diese Prüfung lässt sich am einfachsten graphisch durchführen, indem man die $\frac{Rp}{2l}$-Werte auf der Abszisse, die $\frac{Q}{R^3}$-Werte auf der Ordinate aufträgt. (In den Figuren ist als Abszisse der Wert $\frac{Rp}{l}$ eingezeichnet; da das Koordinatensystem

logarithmisch ist, bewirkt dies lediglich eine Parallelverschiebung der Kurven.) Die erwähnte Prüfung wurde zunächst an Glycerin durchgeführt. In Fig. 8a sind Längen-, Querschnitts- und Druckversuche reduziert auf diese $\frac{Q}{R^3} - \frac{Rp}{2l}$-Darstellung. Die Punkte liegen auf einer unter 45° gegen die Koordinatenachsen geneigten Geraden. Dieses Verhalten ergibt sich daraus, dass die Strömung von Glycerin dem Poiseuilleschen Gesetz gehorcht. Die Streuungen sind nicht grösser als die bei den Einzelversuchen beobachteten. In Fig. 8c ist nun das Verhalten eines Nitrocelluloselackes gezeigt. Wieder sind die Ergebnisse aus Längen-, Querschnitts- und Druckversuchen auf die besprochene Darstellung reduziert. Man sieht nun im Gegensatz zur Glycerinkurve, dass die Kurve des Nitrolackes mit steigenden $\frac{Rp}{2l}$-Werten steiler wird. Auch hier sind die Streuungen der Punkte, die den drei Versuchsarten entsprechen, nicht grösser als die bei den Einzelversuchen. Das Ansteigen der Tangentenneigungswinkel von 45° auf 63° ist deutlich und zeigt den Unterschied gegen die nebenstehenden Kurven von Glycerin und verdünntem Honig. Es ist somit experimentell bewiesen, dass Gleichung (23) gilt. Die Funktion

$$F(\tau_R) = F\left(\frac{Rp}{2l}\right) \tag{27}$$

erklärt auch, warum die Abhängigkeit von R und p die gleiche ist, wie die von $\frac{1}{l}$.

Auf den S. 13 bis 16 sind die Tabellen gegeben, bei welchen die Umrechnung der R, p- und l-Werte auf die $\frac{Q}{R^3} - \frac{Rp}{2l}$-Darstellung durchgeführt ist; die zugehörigen Fig. 8 bis 9 auf S. 12.

Aus der Fig. 9b ergibt sich nun ohne weiteres nach dem im Kapitel II geschilderten Verfahren die Gleichung der Kurve zu

$$\frac{Q}{R^3} = F(\tau_R). \tag{28}$$

Man sieht, dass die Kurve aus einer Überlagerung einer unter 45° und einer unter 63° geneigten Geraden entsteht. Wir haben oben ausgeführt, dass einer derartigen Kurve die Gleichung

$$\frac{Q}{R^3} = A\tau_R + B\tau_R^2 \tag{29}$$

entspricht. Aus der Beziehung

$$f(\tau_R) = 6F(\tau_R) + 2\tau_R F'(\tau_R) \tag{26}$$

und aus $$F(\tau_R) = A\tau_R + B\tau_R^2 \tag{30}$$

und $$F'(\tau_R) = A + 2B\tau_R \tag{31}$$

folgt $$f(\tau_R) = 6A\tau_R + 6B\tau_R^2 + 2A\tau_R + 4B\tau_R^2 = 8A\tau_R + 10B\tau_R^2 \tag{26a}$$

und $$v = \frac{2Ap}{l}(R^2 - r^2) + \frac{1}{12}\frac{Bp^2}{l^2}(R^3 - r^3). \tag{26b}$$

Die Gleichung (30) ist direkt aus den Experimenten abzuleiten, hat aber keine unmittelbare theoretische Bedeutung. Das theoretische Interesse haftet an der Frage, wie die Deformation, im speziellen Falle das Geschwindigkeitsgefälle, von der Schubspannung abhängig ist. Gleichung (26a) gibt darüber Aufschluss und bildet so eine Verallgemeinerung des Newtonschen Ansatzes; ihre Grössen sind aber nicht direkt messbar. Gleichung (26a) ermöglicht es nun, aus der experimentell bestimmten Funktion $F(\tau_R)$ die theoretisch wichtige Funktion $f(\tau_R)$ und damit den verallgemeinerten Newtonschen Ansatz zu berechnen.

Der Newtonsche Ansatz gibt für die unelastischen Flüssigkeiten die Abhängigkeit der Deformation von der Schubspannung durch den linearen Ansatz $-\frac{dv}{dr} = \frac{\tau}{\eta}$. Im allgemeinen Fall der elastischen Flüssigkeit kommen noch weitere Glieder der Reihenentwicklung hinzu; im speziellen Fall der hier untersuchten Substanzen noch ein quadratisches Glied.

Zusammenfassend hat sich ergeben: Die Längen-, Druck- und Querschnittsabhängigkeit der ausgepressten Menge lässt sich durch eine einzige Kurve darstellen, in der $\frac{Q}{R^3}$ als Funktion von $\frac{Rp}{2l}$ aufgetragen ist. Im Sinne der oben dargelegten Theorie folgt daraus, dass das Geschwindigkeitsgefälle bei elastischen Flüssigkeiten als Funktion der Schubspannung berechnet werden kann.

b) Die Elastizität der Flüssigkeiten.

Wie in der Einleitung dargelegt wurde, hat man das Verhalten der strömenden Sole dadurch zu charakterisieren versucht, dass man ihnen ausser einer bestimmten Reibung auch eine gewisse Elastizität zuschreibt. Am klarsten ist dieser Gedanke bisher von M. Reiner formuliert worden, der von dem Ansatz $-\frac{dv}{dr} = f(\tau) = \frac{1}{\eta}(\vartheta - \tau)$ ausgeht. Wie man durch Vergleich dieser Beziehung mit der von uns

erhaltenen Funktion $f(\tau)$ sieht, ist die REINERsche Theorie auf die von uns untersuchten Flüssigkeiten nicht anwendbar.

Bisher hatte man zwar die Existenz einer Fliessfestigkeit nie nachweisen können, dagegen hatte man versucht, das Strömungsgesetz auf Grund des BINGHAM-REINERschen Ansatzes zu formulieren. Aus unseren Versuchen ergibt sich dagegen, dass die Längen-, Querschnitts- und Druckabhängigkeit auf eine ganz andere Beziehung zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle führt, als auf die REINERsche.

Denkt man sich etwa die Funktion $f(\tau)$ als Potenzreihe nach τ entwickelt, so enthält der NEWTONsche Ansatz das erste Glied, die REINERsche Verallgemeinerung besteht in der Zufügung eines „nullten" Gliedes, während nach unseren Versuchen das „nullte" Glied verschwindet, dagegen ein quadratisches auftritt.

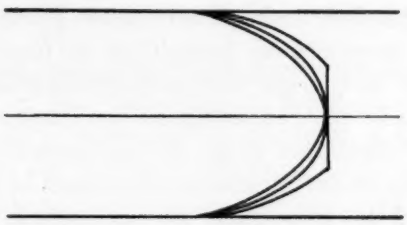

Fig. 11.

Merkwürdigerweise gibt es trotzdem eine Übereinstimmung zwischen diesen beiden Ansätzen. Die Geschwindigkeitsverteilung im Querschnitt ist bei den POISEUILLEschen Flüssigkeiten eine Parabel. Nach der REINERschen Formel (10) ist die Geschwindigkeit in der Mitte auf einem endlichen Stück konstant, und fällt an den Rändern steiler ab als nach POISEUILLE. Bei den hier behandelten Flüssigkeiten erfolgt die Geschwindigkeitsverteilung nach Gleichung (26b) nach einer kubischen Parabel. In der Fig. 11 sind diese drei Geschwindigkeitsverteilungen schematisch dargestellt. Die Kurven sind derart normiert, dass die Maximalgeschwindigkeiten gleich werden. Man sieht nun, dass die Abweichungen der von uns gefundenen Geschwindigkeitsverteilung von der POISEUILLEschen in derselben Richtung liegt, wie die REINERsche.

Die Frage, welcher Art die Kräfte sind, die die Abweichung vom POISEUILLEschen Gesetz bewirken, kann zur Zeit nicht beantwortet

werden. Die REINERsche Annahme, dass diese Kräfte der Elastizität der festen Körper gleich zu setzen seien, kann offenbar nicht auf die hier behandelten Flüssigkeiten angewendet werden. Denn nach der Gleichung (26a) sind diese Kräfte nicht vom Grad der Verzerrung des Anfangszustandes, sondern von ihrer Geschwindigkeit abhängig.

Schliesslich seien noch einige Worte über die Anisotropie der Sole gesagt. Zwischen Substanzen, bei welchen $\frac{\partial v}{\partial r} : \tau$ nach NEWTON eine Konstante ist und solchen, bei denen dieser Quotient noch von der Schubspannung abhängt, besteht ein charakteristischer Unterschied. Dieser lässt sich anschaulich so formulieren, dass in einer dem NEWTONschen Ansatz folgenden Substanz ein bestimmtes Geschwindigkeitsgefälle immer dieselbe Schubspannung erzeugt, gleichgültig, ob man vom Ruhezustand oder von einem endlichen Geschwindigkeitsgefälle ausgeht. Gilt dagegen der NEWTONsche Ansatz nicht, dann ist die Beziehung zwischen einer zusätzlichen Schubspannung und der Deformation eine verschiedene, je nachdem, ob man vom Ruhezustand ausgeht, oder ob bereits ein Geschwindigkeitsgefälle vorhanden ist. Dementsprechend ist nur bei Gültigkeit des NEWTONschen Ansatzes η gleich für eine Deformation in der Strömungsrichtung und senkrecht zu ihr; andernfalls ist der Strömungswiderstand in diesen Richtungen verschieden, d. h. die Flüssigkeit ist mechanisch anisotrop. Es ist bekannt, dass Sole dieser Art Strömungsdoppelbrechung zeigen, also optisch anisotrop sind. Man hat daher in der optischen Untersuchung ein Hilfsmittel zur Erforschung der in der Flüssigkeit vorhandenen potentiellen Energie, deren Natur noch unbekannt ist.

2. Folgerungen.

Nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt man die Viskosität einer Lösung, indem man sie unter ihrem Eigengewicht durch ein Kapillarviskosimeter fliessen lässt, bei welchem man die Durchflusszeit einer Vergleichsflüssigkeit kennt. Die auf Volumina reduzierten Durchflusszeiten werden durcheinander dividiert und man nimmt an, dass der reziproke Wert dieses Quotienten ein Mass für die relative Viskosität ist (Viskosimeter nach OSTWALD und HESS).

Diese Art der Viskositätsmessung wurde auch für eine Acetylcellulose-Acetonlösung durchgeführt, wobei als Vergleichsflüssigkeit Glycerin benutzt wurde. Bei dieser Messung wurde ein ganz bestimmter Wert für die relative Viskosität gefunden.

Betrachtet man nun die in den Fig. 8b, c dargestellten Kurven, bei welchen als Abszisse die Schubspannung $\frac{Rp}{2l}$, als Ordinate die Grösse $\frac{Q}{R^3}$ aufgetragen ist[1]), so sieht man folgendes: Die Kurve der Fig. 8b (verdünnter Honig als Beispiel der POISEUILLEschen Flüssigkeit) ist eine Gerade unter 45° gegen die Abszisse, während die Kurve der Fig. 8c (Nitrocelluloselösung) keine gerade Linie ist. Da bei jedem Schubspannungswert die relative Viskosität gefunden wird, indem man eine Parallele zur Ordinatenachse legt und den Abstand ihrer Schnittpunkte mit den Kurven bestimmt, sieht man hier, dass die relative Viskosität keine Konstante, sondern eine Funktion der angelegten Schubspannung ist. Bei niedrigen Schubspannungswerten ist die Nitrocelluloselösung wesentlich „viskoser" als die Honiglösung. Der Quotient wird mit steigender Schubspannung immer kleiner, bis bei einem bestimmten $\frac{Rp}{2l}$-Wert die Kurven einander schneiden. An dieser Stelle ist die nach POISEUILLE gemessene Viskosität für beide Flüssigkeiten gleich. Bei noch grösseren Schubspannungen verschiebt sich das Verhältnis in umgekehrter Richtung, d. h. der Honig wird hier „viskoser" als die Nitrocelluloselösung.

Aus dem Umstand, dass sich bei genügender Variation der Schubspannung die beiden Äste überschneiden, ergibt sich, dass die Nichtberücksichtigung der Schubspannung bei der Bestimmung der relativen Viskosität in den üblichen Apparaten theoretisch zu falschen Resultaten führt. Zu einer einwandfreien Messung der Viskosität einer Flüssigkeit gehört mithin die Konstanthaltung der Schubspannung und zur gefundenen Viskositätszahl die Angabe der Schubspannung, bei welcher sie ermittelt wurde.

Dies war auch der Gedanke von W. R. HESS, dass nämlich neben der scheinbaren Viskosität auch der Druck, unter welchem die Viskositätsmessung erfolgt, anzugeben ist. Die HESSsche Formulierung enthält allerdings die Voraussetzung, dass immer mit gleichen Kapillarlängen und -Querschnitten gearbeitet wird.

---

[1]) In den Figuren lauten die Bezeichnungen $\frac{m}{r^3}$ bzw. $\frac{rp}{l}$.

IV. Zusammenfassung.

1. Die Eigenschaften von „idealen", „zähen" und „elastischen" Flüssigkeiten werden systematisch aus ihrem Zusammenhang mit der Schubspannung abgeleitet.

2. Es wurde eine Apparatur konstruiert, mit welcher die Strömungsgeschwindigkeit von durch Kapillaren gepressten hochviskosen Flüssigkeiten in Abhängigkeit sowohl vom Druck, als insbesondere von der Kapillarlänge und dem Kapillarquerschnitt gemessen werden kann.

3. Messungen an Acetylcellulose, Nitrocellulose- und Kautschuklösungen ergaben Abweichungen vom POISEUILLEschen Gesetz, während bei Vergleichssubstanzen seine Gültigkeit bestätigt wurde.

4. Es wurde eine Verallgemeinerung des NEWTONschen Viskositätsansatzes vorgeschlagen derart, dass das Geschwindigkeitsgefälle eine reine Funktion der Schubspannung ist. Der Ansatz gestattet z. B. aus der empirisch ermittelten Längenabhängigkeit der aus einer Kapillare ausgepressten Menge, die Druck- und Querschnittsabhängigkeit vorauszuberechnen. Der verallgemeinerte Ansatz wurde sowohl an rein viskosen, als auch an elastischen Flüssigkeiten experimentell geprüft und bestätigt.

5. Auf Grund des verallgemeinerten NEWTONschen Ansatzes gelingt es, sämtliche Messungen an den untersuchten Substanzen durch die zweikonstantige Formel $\frac{Q}{R^3} = A\tau_R + B\tau_R^2$ darzustellen. Durch diese Formel bzw. durch die Konstanten A und B sind die ganzen Festigkeitseigenschaften der untersuchten Substanzen im Gebiet der laminaren stationären Strömung gekennzeichnet.

Diese Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt. Herrn Prof. R. O. HERZOG wie Herrn Priv.-Doz. Dr. KARL WEISSENBERG bin ich für ihre Unterstützung zu grösstem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich hier den verbindlichsten Dank für die Unterstützung der Versuche aus.

Über die Adsorption von Sauerstoff und Ozon an Kieselsäuregel.

Von

A. Magnus und K. Grähling.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 29.)

Die Adsorptionsisothermen von Sauerstoff und Ozon an Kieselsäuregel werden gemessen und die Zersetzungsgeschwindigkeit des adsorbierten Ozons wird kinetisch verfolgt.

Anschliessend an die Arbeiten von MAGNUS und seinen Mitarbeitern[1]) über den Verlauf der Isothermen bei der Adsorption von Gasen an Kieselsäuregel und Kohle wird in vorliegender Arbeit das Verhalten eines Gasgemisches Sauerstoff-Ozon bei der Adsorption an Kieselsäuregel untersucht.

Die Adsorption von Sauerstoff konnte nach der bekannten statischen Methode durchgeführt werden. Bei Ozon bestand jedoch die Schwierigkeit, dass reine Ozonadsorptionsisothermen nicht ohne weiteres aufgenommen werden konnten, da besonders bei Anwesenheit der als Katalysator wirkenden Kieselsäure ein relativ rascher Zerfall in Sauerstoff auftrat. Dieser Zerfall erfolgte bei Zimmertemperatur bereits so schnell, dass zur Messung unbedingt tiefere Temperaturen Verwendung finden mussten. Aber auch hier tritt neben dem Ozon so viel Sauerstoff auf, dass zur Bestimmung der Ozonisothermen eine Differenzmethode benutzt werden musste. Die Ozonisothermen stellten also die Differenz zwischen den Ozon-Sauerstoffisothermen und Sauerstoffisothermen dar. Die Bestimmung erfolgte nach der dynamischen Methode, bei der die Summe der Partialdrucke der beiden Gasbestandteile gleich 760 mm war. Die Verwendung der Differenzmethode setzte voraus, dass ein Temperaturgebiet zur Messung gewählt wurde, in dem der Verlauf der Adsorptionsisothermen für beide Gase wenigstens annähernd linear war. Für Sauerstoff musste bei seinem relativ hohen Partialdruck die Adsorption bis fast zu 760 mm Druck in der Nähe des Geltungsbereichs des HENRYschen

[1]) A. MAGNUS und L. CAHN, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **155**, 205. 1926. A. MAGNUS, E. SAUTER und H. KRATZ, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **174**, 142. 1928. A. MAGNUS und R. KIEFFER, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **179**, 215. 1929.

Gesetzes liegen. Diese Argumente führten zur Wahl des Temperaturintervalls von 204° bis 224° abs.

Bei der statischen Methode wird aus dem Anfangsdruck eines bekannten Volumens des Gases, dem Enddruck nach der Adsorption und einer Korrektur für den Inhalt des Adsorptionsgefässes die adsorbierte Gasmenge mittels des Gasgesetzes berechnet. Die Apparatur, mit der auch die oben genannten Arbeiten von Magnus und seinen Mitarbeitern durchgeführt worden sind, besteht aus einem abgeschlossenen Röhrensystem bekannten Volumens mit Manometer, Gasentwicklungsgefäss, Adsorptionsbirne und Vakuumpumpe. Die dynamische Messung[1]) beruht darauf, dass eine bestimmte Menge Adsorbens in einem Gasstrome von bekannter Zusammensetzung bei konstanter Versuchstemperatur gesättigt und die adsorbierte Menge anschliessend gasanalytisch bestimmt wird. Das dynamische Messungsverfahren ist für Gasgemische im allgemeinen besser geeignet als das statische, weil meistens ein Bestandteil des Gasgemisches energischer adsorbiert wird als der andere. Bei der statischen Methode würde eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses in der Gasphase dicht bei dem Adsorbens eintreten, die sich in den Röhren schwer ausgleichen könnte. Dieser Änderung wird bei dem dynamischen Verfahren durch immer neues Heranschaffen von Gasgemisch konstanter Zusammensetzung entgegengewirkt. Ein weiterer Vorzug dieser Methode bei den Adsorptionsmessungen von Sauerstoff-Ozongemischen ist noch der, dass ein eventueller Fehler, der durch eine geringe katalytische Zersetzung des Ozons an dem Adsorbens trotz der tiefen Versuchstemperatur verursacht werden könnte, durch entsprechend gewählte Strömungsgeschwindigkeiten vermieden werden kann.

Apparatur und Versuchsgang.

Zur übersichtlichen Beschreibung der Apparatur und des Versuchsverlaufs diene folgende Trennung der Arbeitsgänge:

1. Herstellung des Adsorptionsmaterials.
2. Apparatur zur Ozondarstellung und Aufbewahrung des Sauerstoff-Ozongemisches.
3. Analyse des Gasometerinhalts.
4. Gleichgewichtseinstellung am Gel.
5. Analyse des am Gel adsorbierten Gases.
6. Thermostat.

[1]) R. Lorenz und E. Wiedbrauck, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **143**, 272.

1. Das bei den Adsorptionsversuchen und auch den späteren kinetischen Messungen verwandte Kieselsäuregel wurde aus Wasserglas durch Ausfällen mit Salzsäure und langsames Trocknen bei mässiger Temperatur gewonnen. Nach einem gründlichen Reinigungsprozess mit Königswasser und kochendem destilliertem Wasser wurde das Gel bei 300° C entgast. Ehe endgültige Messungen damit ausgeführt wurden, adsorbierte man wiederholt Ozon und entgaste bei 300° C, um eventuelle Spuren von Verunreinigungen zu entfernen.

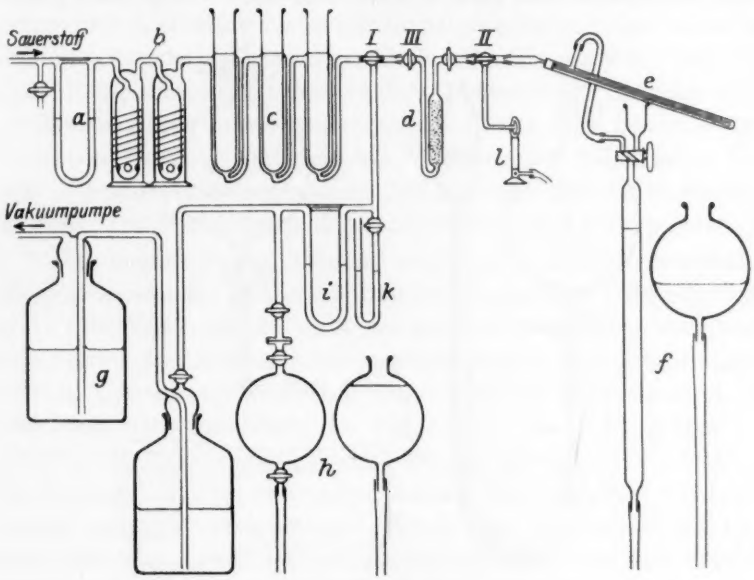

Fig. 1.

2. Zur Darstellung und Aufbewahrung des Gasgemisches diente der linke Teil der Apparatur in Fig. 1. Der einer Bombe entnommene Sauerstoff wurde, nachdem er einen Strömungsmesser *a* und zwei Patentwaschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure *b* passiert hatte, in einem mit Wasser oder Eis gekühlten 3-Röhren-Siemens-Ozonisator *c* ozonisiert. Das Gasgemisch konnte mittels des Dreiwegehahns *I* nach einem Gasometer *g* mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet werden. An den oberen Behälter des aus zwei Säureballons von 15 Liter Inhalt hergestellten Gasometers führte eine Vakuumleitung mit Manometer, die es ermöglichte, eine Füllung ohne Gefahr einer Zerstörung der Ballons vorzunehmen. Alle Glasteile der Apparatur waren mit-

einander verblasen oder durch Schliffe verbunden. Hähne und Schliffe wurden mit einem Gemisch von Vaseline, Paraffin und Paraffinöl eingefettet, weil sich alle anderen Dichtungsmittel als unbeständig gegen die aggressive Einwirkung des Ozons erwiesen. Feuchtes Phosphorpentoxyd und konzentrierte Schwefelsäure, die sonst als geeignet empfohlen werden, hielten auf die Dauer nicht gasdicht. Die gesamte Apparatur wurde sorgfältig mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser nachgespült und in einem staubfreien Luftstrom getrocknet. Man kann deshalb mit einer sehr grossen Reinheit

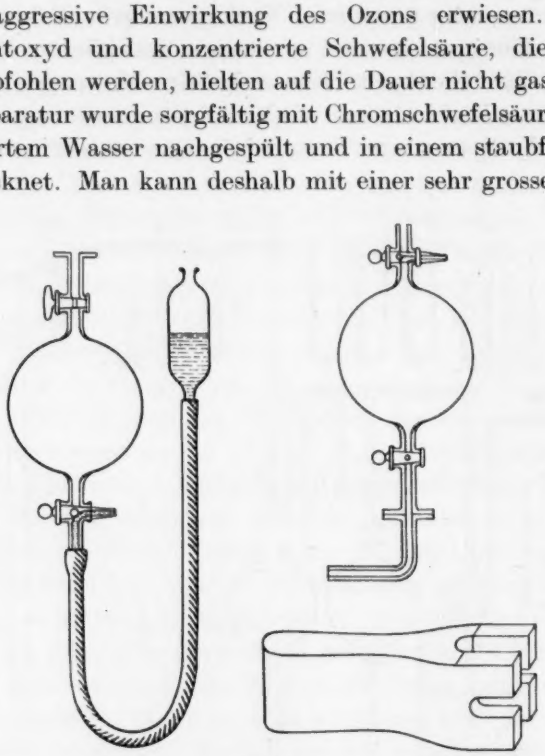

Fig. 2.

der Apparatur rechnen, was für die Haltbarkeit des Ozons notwendig ist, denn es ist eine Erfahrungstatsache, dass das Ozon selbst bei den geringsten Spuren von Staub oder anderen Verunreinigungen sehr schnell in Sauerstoff zerfällt.

3. Die Analyse erfolgte durch Oxydation von Kaliumjodid und Titration des frei gewordenen Jods durch Natriumthiosulfat[1]). Der Inhalt einer mit destilliertem Wasser gefüllten Glaskugel *h*, die mit der Leitung zum Gasometer durch Planschliff verbunden war, wurde durch das Gasgemisch verdrängt und die beiden Hähne geschlossen (Fig. 2). Nach Unterbrechung der Verbindung mit dem Gasometer

[1]) F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, S. 516.

stellte man atmosphärischen Druck durch rasches Öffnen und Schliessen eines Hahnes her und liess 20 bis 30 cm^3 neutrale Kaliumjodidlösung durch einen Trichter mit Schlauch von unten unter Druck in die Glaskugel einfliessen. Das ausgeschiedene Jod wurde nach $^1/_2$ stündigem Stehen mit $^1/_{100}$ norm. bzw. $^1/_{10}$ norm. Natriumthiosulfatlösung titriert. Ausserdem wurde die Temperatur t der Glaskugel und der atmosphärische Druck p zur Zeit der Gasentnahme abgelesen. Der Inhalt der Glaskugel betrug $v = 320{\cdot}34$ cm^3. Er wurde jeweils auf 0° und 760 mm Druck umgerechnet. Aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Natriumthiosulfat und dem reduzierten Volumen v_0 konnte man den Ozongehalt in Volumprozenten berechnen. Durch Multiplikation mit dem in der Apparatur zur Zeit der Gleichgewichtseinstellung herrschenden Druck P, der sich aus dem atmosphärischen Druck p und dem am Manometer k abgelesenen Überdruck p_1 additiv zusammensetzte, erhielt man den Partialdruck p_{O_3} des Ozons. Der Partialdruck des Sauerstoffs p_{O_2} war dann $p_{O_2} = P - p_{O_3}$.

4. Zu Beginn eines Versuchs stellte man den Dreiwegehahn I nach dem Gasometer und leitete Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 10 Liter/Std. ein. Je nach der gewünschten Ozonkonzentration wurde hierbei der Ozonisator kürzere oder längere Zeit unter Spannung gehalten. Gleichzeitig wurde mit dem weiter unten zu beschreibenden Tieftemperaturthermostaten das U-förmige Adsorptionsgefäss d auf die Versuchstemperatur abgekühlt. Darauf wurde der Ozonisator mit dem Adsorptionsgefäss verbunden, um das Kieselsäuregel mit konzentriertem Ozongas vorzusättigen. Nach dem Abschalten des Ozonisators liess man sich das Gleichgewicht zwischen Gel und dem Gasgemisch des Gasometers bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 Liter/Std. einstellen, was nach 1 Stunde stets erreicht war. Die Vorsättigung mit konzentriertem Ozongas ermöglichte es, mit einem nur 15 Liter fassenden Gasometer bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit auszukommen. Das überschüssige Gasgemisch wurde durch ein Porzellanrohr l in die Flamme eines Bunsenbrenners geführt und hier zerstört.

5. Nach der Einstellung des Gleichgewichts wurde Hahn III geschlossen und das Adsorptionsgefäss durch Umstellen von Dreiwegehahn II mit dem Absorptionsrohr[1]) e und der 20 cm^3 bzw. 100 cm^3 fassenden Gasbürette f verbunden. Das Absorptionsrohr bestand aus

[1]) Fr. Fischer und K. Massenez, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **52**, 210. 1907.

einem 50 cm langen Glasrohr von 10 mm lichter Weite mit seitlichem Ansatzrohr, das mit der Bürette durch einen Gummischlauch verbunden war. In das Rohr reichte eine durch einen Gummistopfen gasdicht eingepasste feine Kapillare, die bis zum unteren verschlossenen Ende des Rohres führte und beim Durchleiten von Gasen nur ganz kleine Bläschen in das etwas gegen die Horizontale geneigte, mit Kaliumjodidlösung gefüllte Absorptionsrohr gelangen liess. Dadurch war die Bedingung für eine vollständige Absorption des Ozons gegeben. Den Thermostaten ersetzte man sofort durch einen elektrischen Ofen und steigerte dessen Temperatur nach und nach auf 300° C, wodurch das adsorbierte Sauerstoff-Ozongemisch teils ausgetrieben, teils in Sauerstoff gespalten wurde. Aus dem mit Natriumthiosulfat titrierten, frei gewordenen Jod und dem an der Bürette abgelesenen Sauerstoff konnte die adsorbierte Sauerstoff- und Ozonmenge wie folgt berechnet werden. Der in der Gasbürette *f* (Fig. 1) aufgefangene Sauerstoff wird auf 0° C und 760 mm Druck reduziert. An dem erhaltenen Betrag ist eine Korrektur für das im Gasraum des Adsorptionsgefässes *d* vorhandene Ozon-Sauerstoffgemenge anzubringen, das durch die thermische Ausdehnung beim Austreiben der adsorbierten Menge im elektrischen Ofen bei 300° C den gemessenen Sauerstoff zu hoch finden lässt. Das Volumen über der Kieselsäure im Adsorptionsgefäss war 3·55 cm³. Man rechnet zunächst nach dem Gasgesetz das Volumen 3·55 cm³ von der Versuchstemperatur und dem Gleichgewichtsdruck auf 300° C um. Durch Subtraktion von 3·55 cm³ und Reduktion auf 0° C und 760 mm findet man die Korrektur für die in der Bürette gemessene Sauerstoffmenge. Multipliziert man den korrigierten und in Mole umgerechneten Betrag mit $^2/_3$, so wird das an der Kieselsäure adsorbierte Ozon erhalten, wobei das Mengenverhältnis der nebeneinander adsorbierten Gase nicht berücksichtigt und die gesamte adsorbierte Menge zunächst als reines Ozon angenommen werden soll. Hierzu ist noch die im Absorptionsapparat *e* zurückgehaltene geringe Ozonmenge zu addieren, welche bei der anfangs heftigen Zersetzung aus dem Gasraum des Adsorptionsgefässes mit weggerissen worden ist, und zwar $^1/_3$ des dem Jod äquivalenten Ozons, da die übrigen $^2/_3$ schon als Sauerstoff in der Rechnung enthalten sind, wie aus folgender Gleichung entnommen werden kann:

$$O_3 + 2KJ + H_2O = O_2 + 2KOH + 2J.$$

6. Der zu den Messungen benutzte Thermostat war nach den Angaben von F. Henning[1]) konstruiert (Fig. 3). Eine weithalsige

[1]) F. Henning, Z. Instrumentenkunde 33, 33. 1913.

Thermosflasche von 1 Liter Inhalt wurde mit einem dünnen Kupferblech ausgelegt, an dessen innerer Seite eine kleine, nur nach oben offene Kammer aus gleichem Material angelötet war. Im Thermostaten befand sich Methylalkohol, in welchen ein Kupfer-Konstantanthermoelement, ein Spiralrührer und ein mit Pentan gefüllter Thermoregulator eintauchten. Der Regulator war wegen der hohen Fettlöslichkeit des Pentans ohne Hähne konstruiert worden (siehe Fig. 3). In die Kupferkammer ragte ein DEWAR-Heber, der mit einem 3 Liter doppelwandigen Rundkolben, dem Vorratsgefäss für flüssige Luft,

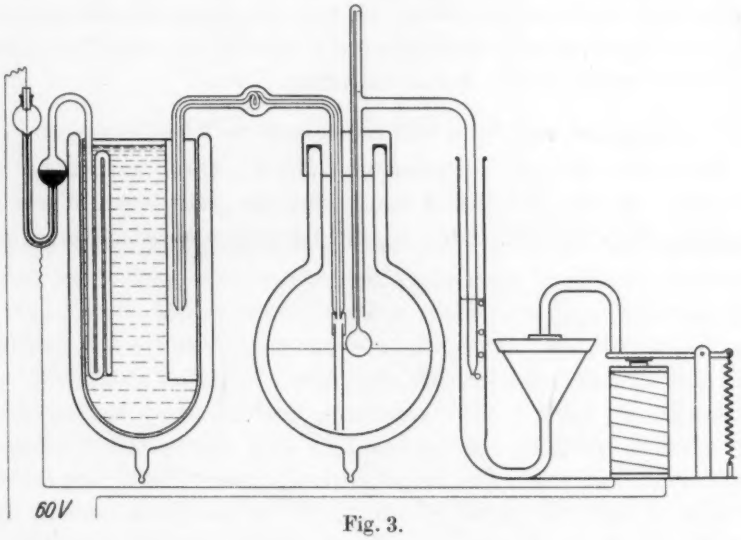

Fig. 3.

verbunden war. Das Gefäss war mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Öffnung führte der DEWAR-Heber bis auf den Boden, das andere Loch enthielt ein oben zugeschmolzenes Glasrohr, in dem man die Marke eines Schwimmers sehen konnte. Er zeigte den jeweiligen Stand der flüssigen Luft im Gefäss an. Ein Abzweig, der als sehr feine Kapillare endete, führte zu einem automatischen Druckregler, welcher ein bequemeres Arbeiten als das HENNINGsche mit der Hand zu bedienende Niveaugefäss ermöglichte. Diese Vorrichtung bestand aus einem mit der Öffnung nach oben gerichteten Glastrichter, dessen Rohr zweimal rechtwinklig umgebogen war und als 30 cm langes und 12 mm weites Glasrohr endete. Der Trichter war mit einer Gummimembran überzogen und

bis zur Mitte des Glasrohres mit Wasser gefüllt. Auf die Membran drückte eine durch einen Hebel mit einem Elektromagneten verbundene Aluminiumplatte. Der Magnet wurde von dem Thermoregulator ein- und ausgeschaltet. Bei steigender Temperatur im Thermostaten wurde durch den Regler der Druck in der Vorratsflasche für flüssige Luft erhöht, der durch das Kapillarrohr so eingestellt gewesen war, dass gerade keine flüssige Luft überströmen konnte. Infolgedessen tropfte ihr Inhalt durch den DEWAR-Heber in die Kupferkammer und kühlte den Thermostaten ab. Der Regler wurde von dem Thermoregulator wieder ausgeschaltet und hierdurch die Zufuhr der flüssigen Luft unterbrochen. Es war mit dieser Einrichtung möglich, den Thermostaten automatisch auf einer bestimmten Temperatur mit einem Fehler von $\pm$ 0·1° C zu halten.

Adsorption von Ozon und Sauerstoff an Kieselsäuregel.

Es wurde bei den Temperaturen 204·0°, 214·2° und 224·4° abs. gemessen. In den Tabellen 1 bis 3 sind die gefundenen Werte eingetragen. Es bedeuten darin p_{O_3} die Gleichgewichtsdrucke im Gas-

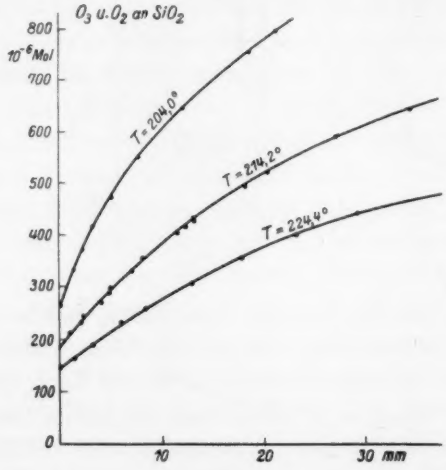

Fig. 4.

raum und A die adsorbierten Mikromole des Ozons. Fig. 4 zeigt die Adsorptionsisothermen von Sauerstoff und Ozon an Kieselsäuregel.

Solange man sich in der Nähe des HENRYschen Gebiets, sowohl für Sauerstoff als auch für Ozon befindet, werden sich die an der Oberfläche des gemeinsamen Adsorbens festgehaltenen Ozon- und

Sauerstoffmoleküle nicht wesentlich stören[1]). Es ist deshalb möglich, für dieses Druckgebiet die reinen Sauerstoffisothermen zu messen und mit ihrer Hilfe die des Ozons aus den Ozon-Sauerstoffisothermen subtraktiv zu finden.

Tabelle 1. $T = 204{\cdot}0°$.

p_{O_2}	A
0·00	263
1·34	335
2·22	371
3·21	415
5·10	471
7·98	548
12·20	643
18·92	751
21·50	801

Tabelle 2. $T = 214{\cdot}2°$.

p_{O_2}	A	p_{O_2}	A
0·00	186	8·12	354
0·96	210	11·80	401
2·18	232	12·35	417
2·26	244	13·20	434
3·41	270	13·30	424
4·78	288	18·33	489
4·93	299	20·60	521
7·13	332	34·81	646

Tabelle 3. $T = 224{\cdot}4°$.

p_{O_2}	A
0·00	143
1·38	163
3·31	189
5·95	233
8·34	158
13·00	310
17·95	356
23·43	397
29·30	444

Adsorption von Sauerstoff an Kieselsäuregel.

Die Adsorptionsisothermen von Sauerstoff an Kieselsäuregel wurden nach dem oben erwähnten statischen Verfahren gemessen. Die adsorbierte Menge wurde jedoch nicht aus dem Anfangs- und Enddruck des Gases berechnet, sondern durch eine TÖPLER-Pumpe unter Erwärmen auf 300° C aus dem Adsorptionsgefäss in eine Gasbürette übergeführt und hier gemessen. Fig. 5 zeigt die Apparatur schematisch. Das mit 8·31 g Kieselsäuregel gefüllte Adsorptionsgefäss e war durch einen Dreiwegehahn einerseits mit dem Manometer d, dem Zusatzballon c und dem Überdruckventil b, andererseits mit der TÖPLER-Pumpe f und der mit Quecksilber gefüllten Gasbürette g verbunden. Das Kieselsäuregel war dasselbe, wie das bei den Ozon-Sauerstoffisothermen verwendete und wurde vor jedem Versuch wie dort bei 300° C im Hochvakuum entgast.

Der gesamte Apparat wurde durch eine Quecksilberdampfstrahlpumpe bis auf einige tausendstel Millimeter leer gepumpt und durch das Einlassrohr b die in a über P_2O_5 getrocknete Sauerstoffmenge bis zum gewünschten Druck bei geschlossenem Adsorptionsgefäss eingelassen. Das Adsorptionsgefäss stand in dem gleichen HENNINGschen Thermostaten wie früher. Durch Öffnen des Hahnes liess man das Gas in das Adsorptionsgefäss einströmen und wartete die Einstellung

[1]) R. LORENZ und E. WIEDBRAUCK, loc. cit.

des Adsorptionsgleichgewichts ab. War ein konstanter Enddruck erreicht, so beförderte man, nachdem die Zimmertemperatur abgelesen und das Adsorptionsgefäss mit der TÖPLER-Pumpe verbunden worden war, den adsorbierten Sauerstoff in die Gasbürette g hinüber. Aus den auf 0° C und 760 mm Druck reduzierten Kubikzentimetern und einer Korrektur für die Gasmenge, die sich im Adsorptionsgefäss über der Kieselsäure während der Gleichgewichtseinstellung befand, berechnet man die adsorbierte Menge des Sauerstoffs.

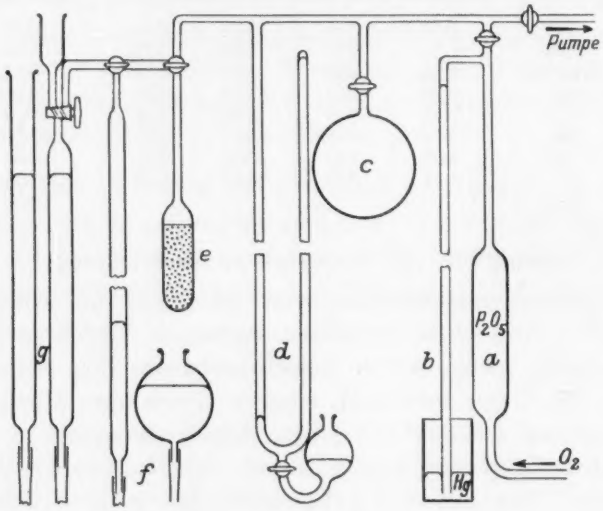

Fig. 5.

Isothermen des Sauerstoffs und Berechnung der Adsorptionswärme.

In den folgenden Tabellen 4 bis 6 ist p wieder der Gleichgewichtsdruck und A die adsorbierte Menge. Aus den Tabellen und der Fig. 6 sieht man, dass die $\frac{A}{p}$-Werte einen relativ geringen Gang haben. Man befindet sich also in der Nähe des HENRYschen Gebietes, so dass man berechtigt ist, die Ozonisothermen mit Hilfe derjenigen des Sauerstoffs zu ermitteln.

Zum Vergleich der Resultate der dynamischen und der statischen Methode seien die adsorbierten Mole Sauerstoff, die nach der dynamischen Methode bei einem Partialdruck des Ozons von $p_{O_3} = 0$ mm gefunden wurden, denjenigen der statischen Methode gegenübergestellt, die bei den entsprechenden Sauerstoffdrucken aus den Sauer-

Tabelle 4. $T = 204{\cdot}0°$.

p mm	$A \cdot 10^6$ Mole/g	$\frac{A}{p}$
96·5	59	0·611
208·6	124	0·593
326·1	192	0·590
493·9	273	0·552
629·8	329	0·522
759·9	395	0·519

Tabelle 5. $T = 214{\cdot}2°$.

p mm	$A \cdot 10^6$ Mole/g	$\frac{A}{p}$
89·5	38	0·424
202·5	84	0·411
337·5	135	0·401
486·1	186	0·390
629·5	236	0·375
763·9	280	0·366

Tabelle 6. $T = 224{\cdot}4°$.

p mm	$A \cdot 10^6$ Mole/g	$\frac{A}{p}$
196·7	58	0·296
362·5	108	0·298
509·1	147	0·289
636·6	181	0·285
759·2	215	0·284

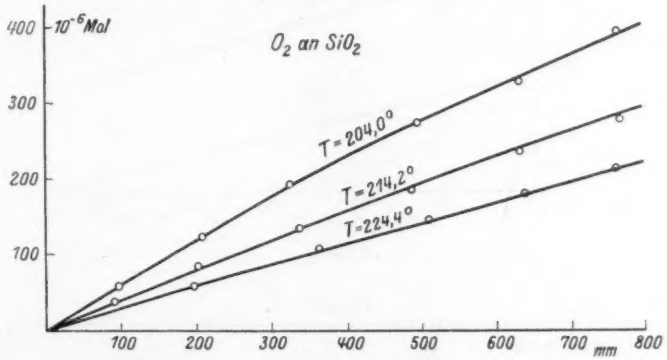

Fig. 6.

stoffisothermen abgelesen wurden. Es seien T die Versuchstemperaturen in absoluter Zählung, p_{O_2} die entsprechenden Sauerstoffdrucke in Millimeter, Mikromole (dyn.), die nach der dynamischen Methode gefundenen Mikromole Sauerstoff und Mikromole (stat.), die aus den statisch gemessenen Isothermen des Sauerstoffs bei den entsprechenden Drucken abgelesenen adsorbierten Mengen.

T	p_{O_2}	Mikromole (dyn.)	Mikromole (stat.)
224·4	773	214	210
214·2	761	279	285
204·0	762	394	390

Die Differenzen halten sich im Rahmen der Versuchsfehler.

Wendet man die Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON auf die Adsorptionsvorgänge an, so erhält man die Adsorptionswärme aus zwei Isothermen bei gleicher adsorbierter Molzahl:

$$Q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Die berechneten Werte von Q sind in Tabelle 7 zusammengestellt, worin T_1 und T_2 die Temperaturen der Isothermen, T_m die Mitteltemperatur und Q die Adsorptionswärmen sind. Fig. 7 ist die graphische Darstellung der berechneten Adsorptionswärmen. Sie lässt

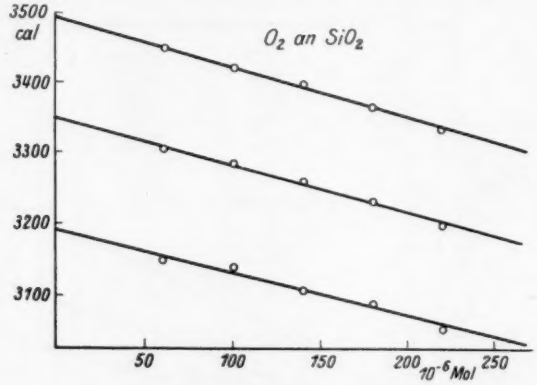

Fig. 7.

Tabelle 7.

Adsorbierte Mole	T_1	T_2	T_m	Q
$60 \cdot 10^{-6}$	204·0	214·2	209·1	3450
$100 \cdot 10^{-6}$				3423
$140 \cdot 10^{-6}$				3402
$180 \cdot 10^{-6}$				3370
$220 \cdot 10^{-6}$				3339
$60 \cdot 10^{-6}$	204·0	224·4	214·2	3307
$100 \cdot 10^{-6}$				3288
$140 \cdot 10^{-6}$				3262
$180 \cdot 10^{-6}$				3235
$220 \cdot 10^{-6}$				3203
$60 \cdot 10^{-6}$	214·2	224·4	219·3	3149
$100 \cdot 10^{-6}$				3140
$140 \cdot 10^{-6}$				3108
$180 \cdot 10^{-6}$				3090
$220 \cdot 10^{-6}$				3055

den linearen Verlauf derselben mit der adsorbierten Menge deutlich erkennen. Durch Extrapolation auf kleine adsorbierte Mengen findet man:

Q_0 für T_m 209·1° abs. zu 3490 cal
Q_0 „ T_m 214·2° „ „ 3350 „
Q_0 „ T_m 219·3° „ „ 3190 „

Die Temperaturfunktion in dem untersuchten Intervall von Q_0 ist eine lineare und hat einen Temperaturkoeffizienten von —30 cal/Grad.

Adsorptionsisothermen des Ozons und Berechnung der Adsorptionswärmen.

Um die Werte der reinen Ozonisothermen zu finden, werden von den ursprünglichen Beträgen der Adsorptionsmessungen von Ozon-Sauerstoffgemischen die den Partialdrucken des Sauerstoffs entspre-

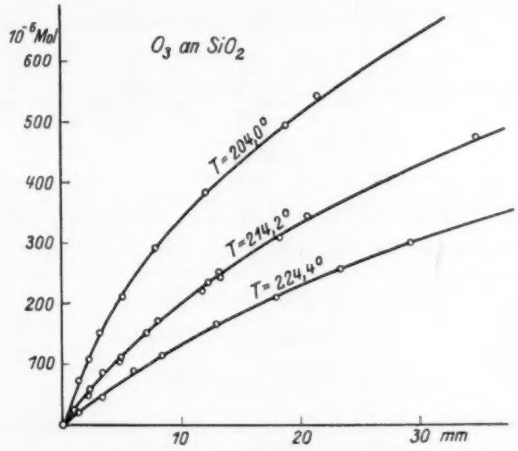

Fig. 8.

chenden adsorbierten Mengen der reinen Sauerstoffisothermen subtrahiert, die auf Ozon durch Multiplikation mit dem Faktor $^2/_3$ umgerechnet sind.

In den Tabellen 8 bis 10 sind die gefundenen Werte zusammengestellt, worin p wieder den Gleichgewichtsdruck und A die adsorbierte Menge bedeutet. Die graphische Darstellung der Differenzen zeigt Fig. 8. Die $\frac{A}{p}$-Werte zeigen, dass das HENRYsche Gesetz im unteren Teil der Isothermen von 204·0° abs. höchstens angenähert erfüllt ist,

während es bei den Isothermen von $T = 214{\cdot}2°$ abs. und $T = 224{\cdot}4°$ abs. bis zu $p = 5$ mm bzw. $p = 8$ mm zu gelten scheint.

Wie beim Sauerstoff sind die Adsorptionswärmen des Ozons aus zwei Isothermen bei gleicher adsorbierter Molzahl berechnet (Tabelle 11). Aus Fig. 9, in der auf der Abszisse die adsorbierte Molzahl und der Ordinate die Adsorptionswärmen aufgetragen sind, ersieht man, dass auch hier die Adsorptionswärme mit der adsorbierten Menge linear verläuft.

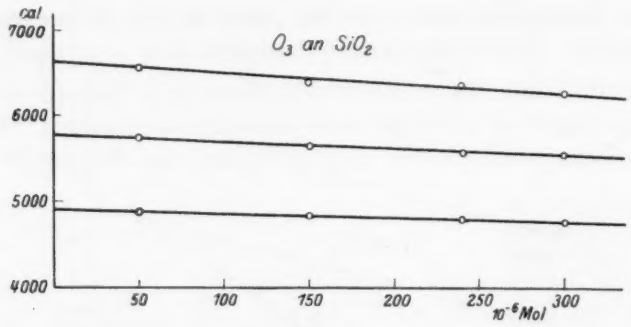

Fig. 9.

Die durch Extrapolation auf kleine adsorbierte Mengen gefundenen Adsorptionswärmen Q_0 betragen für die Mitteltemperaturen:

$T_m = 209{\cdot}1°$ abs. 6650 cal
$T_m = 214{\cdot}2°$ „ 5770 „
$T_m = 219{\cdot}3°$ „ 4900 „

Ihre Temperaturabhängigkeit in dem untersuchten Gebiet ist linear; der Temperaturkoeffizient beträgt —175 cal/Grad.

Tabelle 8. $T = 204{\cdot}0°$.

p	A	$\frac{A}{p}$
1·34	73	54·50
2·22	109	49·10
3·21	151	47·05
5·10	211	41·40
7·98	292	36·61
12·20	383	31·39
18·92	495	26·18
21·50	544	25·32

Tabelle 9. $T = 214{\cdot}2°$.

p	A	$\frac{A}{p}$	p	A	$\frac{A}{p}$
0·96	23	23·96	11·80	223	18·90
2·18	46	21·10	12.35	235	19·02
2·26	59	26·10	13·20	253	19·18
3·41	86	25·22	13·30	246	18·49
4·78	105	21·96	18·33	310	16·90
4·93	113	22·92	20·60	345	16·75
7·13	152	21·31	34·81	476	13·67
8·12	173	21·29			

Tabelle 10. $T = 224{\cdot}4°$.

p	A	$\frac{A}{p}$
1·38	19	13.76
3·31	45	13·60
5.95	88	14·80
8·34	115	13·79
13·00	167	12·85
17·95	212	11·81
23·43	258	11·01
29·30	302	10·31

Tabelle 11.

Adsorbierte Mole	T_1	T_2	T_m	Q
$50 \cdot 10^{-6}$	204·0	214·2	209·1	6560
$150 \cdot 10^{-6}$				6390
$250 \cdot 10^{-6}$				6385
$300 \cdot 10^{-6}$				6270
$50 \cdot 10^{-6}$	204·0	224·4	214·2	5740
$150 \cdot 10^{-6}$				5650
$250 \cdot 10^{-6}$				5590
$300 \cdot 10^{-6}$				5560
$50 \cdot 10^{-6}$	214·2	224·4	219·3	4870
$150 \cdot 10^{-6}$				4850
$250 \cdot 10^{-6}$				4800
$300 \cdot 10^{-6}$				4760

Kinetik des heterogenen Ozonzerfalls.

Die Kinetik des Ozonzerfalls behandelt zwei verschiedene Reaktionen. Man unterscheidet eine homogene und eine heterogene Reaktion. Beide sind, obwohl thermodynamisch kein Unterschied besteht, kinetisch verschiedener Natur. Während der Ozonzerfall der ersten Reaktion ohne Katalysator vor sich geht, hat man im letzteren

Falle einen typisch katalytischen Prozess vor sich. Der homogene Ozonzerfall ist zuerst von WARBURG[1]) als bimolekular erkannt worden. Er erhielt das Ergebnis mit Hilfe seines Differentialozonometers, mit dem er hauptsächlich Messungen bei 100° C ausführte. CLEMENT[2]) konnte den bimolekularen Verlauf des homogenen Ozonzerfalls auf Grund dynamischer Messungen bestätigen. ST. JAHN[3]) führte die Arbeiten von WARBURG und CLEMENT weiter und stellte fest, dass der Ozonzerfall eine Stufenreaktion ist. Nach seiner Ansicht verläuft der Zerfall nach den Gleichungen:

$$2O_3 = 2O_2 + 2O$$
$$O + O_3 = 2O_2.$$

Die erste Reaktion geht unmessbar schnell vor sich, während der sekundäre Vorgang für die Geschwindigkeit des Ozonzerfalls massgebend ist, wie ST. JAHN zu beweisen glaubte, indem er die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Sauerstoffdruck untersuchte und sie als umgekehrt proportional der ersten Potenz des Sauerstoffdruckes fand. Dagegen kam RIESENFELD[4]) auf Grund mehrerer sehr sorgfältig durchgeführter Arbeiten zu dem Schluss, dass die bimolekulare Reaktion bei höheren Drucken (>60 mm) überwiegt, während bei niedrigen Drucken der monomolekulare Verlauf vorherrscht. Den Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf den Ozonzerfall fand er sehr klein.

Bei Anwesenheit von Katalysatoren (poröse Körper, Metalloxyde) verläuft die Reaktion scheinbar monomolekular, wie WARBURG und auch PERMAN und GREAVES[5]) in ihren Arbeiten gezeigt haben. Die Desozonisierung geht wahrscheinlich an der Oberfläche der festen Katalysatoren schneller als die Diffusion des Ozons aus der Gasphase an die Grenzfläche vor sich, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Diffusionsgeschwindigkeit des Ozons abhängig ist, die eine direkte Funktion des Druckes darstellt. Eine wirkliche Messung der Kinetik des heterogenen Ozonzerfalls liegt also nicht vor.

Bei den Adsorptionsuntersuchungen konnte man beobachten, wie sich das vom adsorbierten Ozon blauviolette Kieselsäuregel allmählich unter Zersetzung des Ozons entfärbte. Es lag der Gedanke nahe, die

[1]) E. WARBURG, Ann. Physik (4) **9**, 1286. 1902. **13**, 1080. 1904. [2]) J. K. CLEMENT, Ann. Physik (4) **14**, 341. 1904. [3]) ST. JAHN, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **48**, 260. 1906. [4]) E. H. RIESENFELD und W. BOHNHOLTZER, Z. physikal. Chem. **130**, 241. 1927; RIESENFELD und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. **138**, 268. 1928; RIESENFELD und E. WASSMUTH, Z. physik. Chem. **143**, 397. 1929. [5]) E. P. PERMAN und R. H. GREAVES, Proc. Royal Soc. London A **80**, 353. 1908.

Zerfallsgeschwindigkeit dieser heterogenen Reaktion zu messen, da es sich hier um eine durch Adsorptionskräfte an der Oberfläche des Gels festgehaltene Ozonschicht handelte, die nicht erst durch Diffusion an den Katalysator zu gelangen brauchte.

Zur Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit wurde zuerst der für die Ozonadsorption benutzte Apparat verwandt. Er erhielt nur an Stelle eines Gasabsorptionsrohres und einer Bürette je deren zwei, die durch einen Dreiwegehahn abwechselnd einschaltbar waren (Fig. 10). Die Sättigung der Kieselsäure mit Ozon erfolgte direkt mit

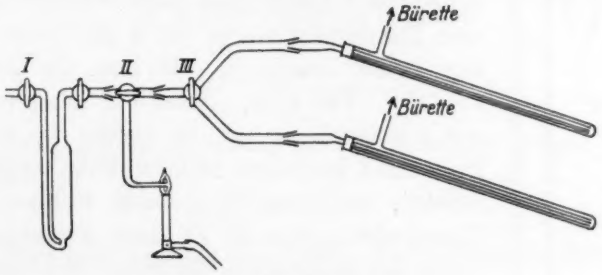

Fig. 10.

dem Siemens-Ozonisator. Nach dem Temperaturausgleich wurde das Adsorptionsgefäss, das sich in einem Thermostaten von — 78·5° C befand, gegen die weitere Zufuhr von Ozon verschlossen und an seinem anderen Ende mit der Bürette verbunden. Man bestimmte die Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit von der Zeit. Die Methode erwies sich im Laufe der Untersuchungen als nicht geeignet, da das über der Kieselsäure befindliche Ozon-Sauerstoffgemisch von den zerfallenden Ozonmolekülen mit weggerissen wurde, so dass eine dauernde Störung in der Gasphase stattfand. In Tabelle 12 ist das Ergebnis einer solchen Messung als Beispiel zusammengestellt.

Tabelle 12. $T = -78{\cdot}5°$ C.

Min.	cm³	c_x Mole O_3	K_1	K_2
0	0·0	0·000000		
60	5·5	0·000164	0·00045	0·397
120	9·3	0·000276	0·00039	0·350
180	12·9	0·000384	0·00037	0·340
345	19·1	0·000568	0·00030	0·285
1335	38·1	0·001132	0·00018	0·199
1785	42·0	0·001250	0·00015	0·178
2760	51·0	0·001518	0·00013	0·171

$c_a = 0{\cdot}002706$

Für die weiteren Messungen diente das von WARBURG angegebene Differentialozonometer[1]) (Fig. 11). Zwei möglichst gleichgrosse, doppelwandige Röhren von abgebildeter Form und etwa 5 cm³ Inhalt, die durch eine U-förmige, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Messkapillare verbunden sind, wurden im Verhältnis ihrer Volumina mit Gel gefüllt und mit dem Ansatz a an einen elektrolytischen Sauerstoffentwickler angeschlossen. Nach mehrfachem Ausspülen des Apparats mit Sauerstoff schmolz man nach Ablesen von Druck und Temperatur zuerst bei a und dann bei b ab. Der Druck betrug $p_0 = 626$ mm, die Temperatur $\tau = 22°$ C. Das linke Gefäss war innen und aussen mit Kupferfolie belegt, an welche die sekundären Pole eines kräftigen Induktoriums angeschlossen wurden, nachdem man beide Röhren in einen Thermostaten von 22° C hatte eintauchen lassen. Unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladungen bildete sich unter Volumverkleinerung aus Sauerstoff Ozon. Infolgedessen änderten in der Messkapillare die Menisken der Schwefelsäure ihre Niveaudifferenz. Nach Ablegen der Spannung und Abfliessen der Stromwärme verfolgte man zeitlich die rückläufige Änderung der Niveaudifferenz und fand durch folgende Rechnung die im Gasraum des Volumens v_0 vorhandenen Mole Sauerstoff n_1 in Abhängigkeit von der Zeit.

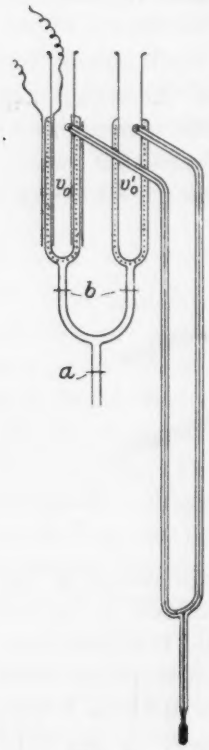

Fig. 11.

Es bedeuten:

y_0 = Niveaudifferenz vor Anlegung der Spannung,
y = die mit der Zeit veränderliche Niveaudifferenz bei der Zersetzung des adsorbierten Ozons,
p_0 = Druck bei der Füllung in Millimeter = 626 mm,
p_1 = Druck im Gasraum von v_0, der sich mit der Zeit ändert,
τ = Temperatur bei der Füllung = 22° C,
ϱ = spez. Gewicht der Schwefelsäure = 1·85,
ϱ_1 = spez. Gewicht des Quecksilbers = 13·53,

[1]) WARBURG, loc. cit.

n_0 = im Gasraum des Volumens v_0 vorhandene Mole Sauerstoff bei vollständiger Zersetzung des Ozons,
n_1 = im Gasraum des Volumens v_0 mit der Zeit sich ändernde vorhandene Mole Sauerstoff,
n' = im Gasraum des Volumens v_0' vorhandene Mole Sauerstoff,
γ = Volumen der Kapillare pro Millimeter = 0·000207 cm³/mm,
v_0 = Volumen des mit Spannung belegten Gefässes = 5·783 cm³,
v_0' = Volumen des Gegengefässes = 6·100 cm³.

Nach Anlegung der Spannung gilt für v_0' und v_0 das Gasgesetz:

$$\left(p_1 + y\frac{\varrho}{\varrho_1}\right)\cdot(v_0' + \gamma y) = n'RT. \tag{1}$$

$$\left(p_1 - y\frac{\varrho}{\varrho_1}\right)\cdot(v_0 - \gamma y) = n_1 RT. \tag{2}$$

Vor Anlegung der Spannung gilt für v_0' entsprechend:

$$\left(p_0 + y_0\frac{\varrho}{\varrho_1}\right)\cdot(v_0' + \gamma y_0) = n'RT. \tag{3}$$

Man berechnet aus (1) den Druck des Sauerstoffs im Gasraum

$$p_1 = \frac{n'RT}{v_0' + \gamma y} - y\frac{\varrho}{\varrho_1}$$

und setzt in (2) ein

$$n_1 = \left(\frac{n'RT}{v_0' + \gamma y} - 2y\frac{\varrho}{\varrho_1}\right)\frac{v_0 - \gamma y}{RT}. \tag{4}$$

Der Betrag $n'RT$ der Formel (4) im ersten Glied der Klammer ergibt sich aus Formel (3).

Aus den gefundenen n_1-Werten berechnen sich die Mole des noch unzersetzten, an der Kieselsäure adsorbierten Ozons zu:

$$\frac{2}{3}(n_0 - n_1) = c_a - c_x.$$

Unter Anwendung der Formeln

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{c_a}{c_a - c_x} \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{1}{t}\frac{c_x}{c_a(c_a - c_x)}$$

für Reaktionen I. und II. Ordnung erhält man die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2.

In den Tabellen 13 und 14 sind die Resultate zusammengestellt. t ist die Zeit in Minuten, y' die an der Messkapillare in Millimeter abgelesene Niveaudifferenz zur Zeit t. Die gefundenen k_1- und k_2-Werte deuten auf eine Reaktion I. Ordnung hin.

Tabelle 13. $t = 22°$ C.

t	y'	$n_1 \cdot 10^{-4}$	$(n_0 - n_1)\frac{2}{3} = c_a - c_x$	k_1	k_2
0	69·3	1·92818	$c_a = 53{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$		
2	64·7	1·93286	$22{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$	0·443	$1325 \cdot 10^3$
3	63·5	1·93378	$16{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$	0·403	$1460 \cdot 10^3$
4	62·9	1·93441	$11{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$	0·377	$1652 \cdot 10^3$
5	62·5	1·93478	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$	0·350	$1775 \cdot 10^3$
6	62·1	1·93509	$7{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$	0·332	$1972 \cdot 10^3$
7	61·8	1·93535	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$	0·325	$2325 \cdot 10^3$

$n_0 = 1{\cdot}93618$

Tabelle 14. $t = 22°$ C.

t	y'	$n_1 \cdot 10^{-4}$	$(n_0 - n_1)\frac{2}{3} = c_a - c_x$	k_1	k_2
0	65·5	1·93191	$c_a = 25{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$		
2	63·5	1·93432	$9{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$	0·488	$3220 \cdot 10^3$
3	62·8	1·93495	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$	0·516	$4770 \cdot 10^3$
4	62·6	1·93513	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$	0·449	$4840 \cdot 10^3$
5	62·3	1·93535	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$	0·438	$6120 \cdot 10^3$
6	62·1	1·93552	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$	0·454	$9160 \cdot 10^3$

$n_0 = 1{\cdot}93618$

Zur Erläuterung dieses Ergebnisses können folgende Bemerkungen dienen: Bei der Zersetzung des Ozons in der adsorbierten Phase handelt es sich zweifellos um eine katalytisch beschleunigte Reaktion in einer Adsorptionsschicht ziemlich hoher Konzentration. Käme als Katalysator die gesamte Oberfläche des Adsorbens in Frage, so wäre nach RIESENFELD (loc. cit.) wie in homogener gasförmiger Phase ein annähernd bimolekularer Reaktionsverlauf zu erwarten. Die Tatsache, dass die Reaktion näher nach der I. Ordnung verläuft, scheint eine weitere Bestätigung für die heute verbreitete Ansicht[1]) zu sein, dass am Adsorbens nur einzelne in der Zahl beschränkte Stellen katalytisch wirksam sind. In der adsorbierten Phase, die als zweidimensionales, freibewegliches Gas zu denken ist, wäre daher die Geschwindigkeit der Diffusion an die aktiven Stellen für den Reaktionsverlauf I. Ordnung massgebend.

Zusammenfassung.

1. Der Verlauf der Adsorptionsisothermen bei der Adsorption von Sauerstoff an Kieselsäuregel wurde statisch im Temperaturgebiet von 204·0° bis 224·4° abs. und im Druckbereich von 100 bis 760 mm gemessen.

[1]) H. TAYLOR, Z. Elektrochem. **35**, 542. 1929.

2. Die Adsorptionsisothermen von Ozon - Sauerstoffgemischen wurden im gleichen Temperaturintervall und bei einem Partialdruck des Ozons von 0 bis 34 mm nach der dynamischen Methode gefunden. Aus der Differenz dieser Werte und den reinen Sauerstoffadsorptionswerten wurden die Ozonisothermen rechnerisch ermittelt. Ihr Verlauf entspricht nur bei kleinen Drucken angenähert dem HENRYschen Gesetz.

3. Die aus diesen Isothermen ausgerechneten Werte der Adsorptionswärme betragen im Mittel für Sauerstoff 3200 cal, für Ozon 5600 cal, und zeigen eine lineare Abhängigkeit von der adsorbierten Molzahl.

4. Die Temperaturfunktion der auf kleine adsorbierte Mengen extrapolierten Adsorptionswärmen ist in dem untersuchten Intervall linear und hat einen Temperaturkoeffizienten für Sauerstoff von etwa — 30 cal/Grad, für Ozon von etwa — 175 cal/Grad.

5. Der Zerfall des an Kieselsäuregel adsorbierten Ozons wurde mit dem Differentialozonometer nach WARBURG gemessen. Die Reaktion scheint annähernd nach der I. Ordnung zu verlaufen. Dies deutet auf eine Diffusion in der adsorbierten Phase zu den aktiven Stellen hin.

Der Vereinigung von Freunden und Förderern der Universität Frankfurt a. M. sei für die freundliche Unterstützung der Arbeit durch die zur Verfügung gestellten Mittel auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Frankfurt a. M., Institut f. physikal. Chemie der Universität.

Über die Phasengrenzen „ideale" Elektroden | Elektrolytlösung und Elektrolytlösung | Dielektrikum.

Von

B. Kamienski.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 9. 29.)

Verschiedene Carborundumkristalle als Elektroden. Näheres über das Elektrodenpaar Platin | Carborundum. Carborundum als eine ideale-physikalische Elektrode. Versuch einer Erklärung des eigentümlichen Verhaltens des Carborundums und der Phasengrenze Luft | Elektrolytlösung.

In dem veröffentlichten Beitrag über Carborundumelektroden[1]) wurde darauf hingewiesen, dass ein hellgrüner Carborundumkristall in den untersuchten Elektrolytlösungen ein besonderes, nämlich ein fast unveränderliches Potential aufweist. Da dieses Verhalten ausser einer praktischen Anwendung in der potentiometrischen Massanalyse[2]) auch besonderes theoretisches[3]) Interesse erweckt, habe ich die genannten Versuche unter Anwendung verschiedener Kristalle wiederholt.

Zu diesem Zwecke bereitete ich Elektroden aus schwarzblauen, sowie aus hellgrünen (E. Merck) Kristallen auf folgende Weise (teilweise wie in dem bereits erwähnten Beitrage). Ein Kristall wurde mittels einer Pinzette festgehalten, wobei der obere Teil des Kristalls sowie die Spitzen der Pinzette mit einem organischen nichtleitenden Kitte bedeckt wurde. Nun bedeckte ich den unteren Teil des Kristalls elektrolytisch mit Kupfer. Als Stromquelle benutzte ich eine 2-Volt-Zelle und einen Widerstand von 5000 bis 8000 Ω. Nach 2 bis 3 Tagen kann man den Widerstand bis zu 1000 oder 2000 Ω herabsetzen und den Kupferniederschlag entsprechend verstärken. Nachher reinigt man die Elektrode mechanisch von dem Kitte und chemisch (Benzol); endlich behandelt man die Elektrode, wie in dem erwähnten Beitrag, wobei jedoch ausser der (loc. cit.) genannten Reinigungsmittel auch eine Mischung von Salpeter- und Fluorwasserstoffsäure angewandt wird. Auf diese Weise habe ich mehrere Elektroden vorbereitet. In dem folgenden Beispiel werden die Ergebnisse der Messungen an fünf

---

[1]) B. Kamienski, Z. physikal. Chem. (A) **138**, 345. 1928. [2]) H. H. Willard und A. W. Boldyreff, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 471. 1929. [3]) O. Koenig und E. Lange, Z. Elektrochem. **35**, 686. 1929.

Elektroden in einer und derselben Lösung vorgestellt. Ein Kristall (1) war nicht durchsichtig, schwarzblau[1]), ein anderer Kristall war eine von vielen zusammengewachsene Kristallgruppe von grüner Farbe (2), die anderen (3 und 4) waren hellgrüne gut ausgebildete Kristalle. Überdies war in derselben Lösung eine Platinelektrode (5) eingetaucht. Als Vergleichselektrode diente die Kalomelelektrode (gesättigte KCl-Lösung, 16° C) mittels eines elektrolytischen Schlüssels (gesättigte KCl-Lösung) mit der titrierten elektrolytischen Lösung verbunden. Der titrierte Elektrolyt bestand aus einer Lösung von Ferrosulfat in $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure; die Titrierlösung aus $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganat. Sonst kann man auch andere Reaktionen (loc. cit.) zur Anwendung bringen. Der Potentialgang der Elektroden (mittels der Kompensationsmethode und eines empfindlicher. Kapillarelektrometers, etwa 20000 innerer Widerstand, gemessen) ist folgender:

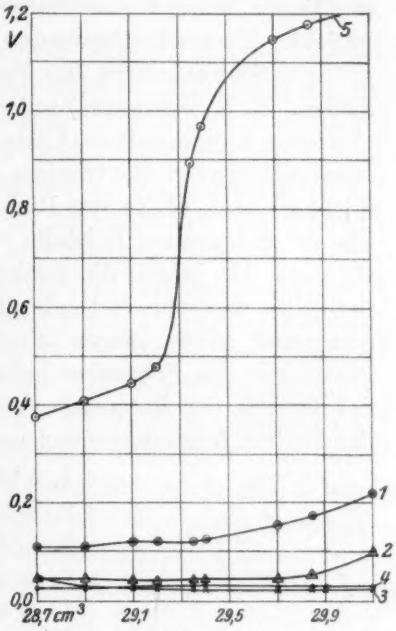

Fig. 1.

Tabelle 1.

Potential in Volt der	cm³ $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$								
	28·7	28·9	29·1	29·2	29·35	29·4	29·7	29·8	30·1
Elektrode 1 (CSi dunkel)	0·110	0·111	0·120	0·122	0·120	0·125	0·150	0·170	0·220
Elektrode 2 (CSi Gruppe hell)	0·050	0·048	0·044	0·044	0·044	0·046	0·047	0·055	0·080
Elektrode 3 (CSi hell)	0·051	0·030	0·026	0·026	0·025	0·024	0·023	0·023	0·024
Elektrode 4 (CSi hell)	0·026	0·027	0·029	0·029	0·031	0·032	0·030	0·031	0·031
Elektrode 5 (Platin)	0·377	0·410	0·445	**0·480**	**0·890**	0·970	1·145	1·178	1·22

Betrachtet man nun die Ergebnisse der vorliegenden Versuche, sowie die des bereits in der Einleitung erwähnten Beitrags, so gelangt

[1]) Dieser war besser ausgebildet als derjenige in dem Beitrag von B. Kamienski (Przemyst. chem. 1927) benutzte.

man zur folgenden Feststellung: Hellgrüne, durchsichtige Carborundumkristalle haben ein fast konstantes Potential, obwohl die Zusammensetzung des Elektrolyts starken Schwankungen unterliegt. Dieses Verhalten wurde gegen Oxydationsreaktionen, Reduktionsreaktionen, sowie Konzentrationsänderung (Silberionen, loc. cit.) festgestellt. Konzentrationsänderungen neutraler Salze ergeben nicht grössere Schwankungen des Potentials als die erwähnten in anderen Fällen. H. M. Dowsett[1]) untersuchte die elektrischen Strom gleichrichtende Eigenschaft des Carborundums und fand, dass Carborundum einen niedrigeren elektrischen Widerstand parallel zu den Kristallflächen bietet, als in der Richtung der Normalen. Auch haben die blauen und grünen Kristalle verschiedene Fähigkeit Elektronen abzugeben. Da jedoch die dunkelblauen Kristalle verunreinigt sind[2]), und eine statische Methode (Kompensationsmethode) zur Messung angewandt wurde, mögen allerdings diese Eigenschaften für die Allgemeinheit des Folgenden keine Rolle spielen. Betrachten wir nun das Dreieck der Potentiale der Elektroden, dann ist ganz allgemein das System folgendermassen analytisch zu formulieren:

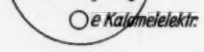

Fig. 2.

1. $a \mid c + c \mid b = m$ (gemessen),
2. $b \mid c + c \mid d + d \mid e = n$ (gemessen),
3. $e \mid d + d \mid c + c \mid a =$ Konstante,
4. $m + n +$ Konstante $= 0$,
5. $m =$ — Konstante $- n$.

Dieses Ergebnis wurde innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen (Diffusionspotential) bestätigt[3]). Das Elektrodenpaar Carborundum | Platin ist in einer und derselben Elektrolytlösung eingetaucht, wodurch jedes Diffusionspotential ausgeschlossen ist. Die einzigen Phasengrenzen, wo man einen Potentialsprung erwarten kann, sind die Phasengrenzen Carborundum | Elektrolytlösung und Platin | Elek-

[1]) J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorg. a. theor. chemistry, Vol. V, S. 882. 1924. [2]) Nach Rideal (loc. cit.) genügt ein Niederschlag von Wasserstoffionen, welcher kaum $^1/_{3000}$ der Fläche einer Platinelektrode bedeckt, um eine Potentialänderung von 0·1 Volt zu verursachen. Eine Verunreinigung, die $\sqrt[2]{3000^3}$ des Inhalts einnehmen würde, macht $^1/_{3000}$ der Fläche aus. [3]) Die Schwankungen des Potentials 0·028 Volt (Elektrode 3), oder nur 0·006 Volt (Elektrode 4), müssen dem Diffusionspotential oder Verunreinigungen an der *SiC*-Oberfläche zugeschrieben werden. Die Potentialänderung des Platins beträgt 0·843 Volt, ist also 30- bis 140mal grösser.

trolytlösung. Das Potential Carborundum | Elektrolytlösung ist von der Zusammensetzung der Elektrolytlösung während der Titrierung fast unabhängig, dagegen spricht die Phasengrenze Platin | Elektrolytlösung oder Silber | Elektrolytlösung auf die Zusammensetzung der Elektrolytlösung rasch an.

Eine weitere eigentümliche elektrische Eigenschaft des Carborundums wird aus folgendem Versuch ersichtlich. Angewandt wurde eine Carborundumelektrode von etwa 4 mm^2 Oberfläche von der hellgrünen Sorte und ein Platindraht 2 cm lang und 0·25 mm stark. Als Elektrolytlösung diente in diesem Beispiel eine $^1/_{1000}$ norm. $KMnO_4$-Lösung in $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure. Wird die elektromotorische Kraft zwischen der Carborundumelektrode und Platinelektrode in dieser Lösung unter Anwendung einer empfindlichen Kompensationsmethode gemessen, dann erhält man ein Potential gleich 1·05 Volt. Schliesst man jedoch die Elektroden mittels eines Millivoltmeters (Siemens & Halske, 741 Ω) kurz, dann erhält man einen rasch schwindenden Ausschlag, im Maximum dem Ausschlag 0·0001 Volt entsprechend. Nach 15 Sekunden und wiederholter Messung erhält man einen kleineren Ausschlag. Die Energie der Phasengrenze wird, wie daraus ersichtlich, rasch erschöpft und ergibt einen sehr schwachen Ausschlag (0·000025 Volt) eine längere Zeit hindurch. Bei gegebenem Widerstand des Millivoltmeters (741 Ω) entspricht diesem Ausschlag ein Strom von $\frac{1}{741} \cdot \text{Volt} = 3{\cdot}38 \cdot 10^{-8}$ A[1]).

Um dieses merkwürdige Verhalten des Carborundums wie auch des Platins (siehe Ende) zu erklären, wählen wir die folgenden Bedingungen eines virtuellen Experiments. Ein idealer Stromleiter (metallische Art der Leitung) wird in eine wässerige Elektrolytlösung eingetaucht. Der Stromleiter habe z. B. dank seinem besonderen Atomgitterbau keine elektrischen Restkräfte an seiner Grenzoberfläche und ist chemisch vollständig indifferent. Die negativen und positiven Ionen betrachtete ich einfachheitshalber als starre Kugeln (verschiedener Grösse), in deren Mitte die elektrischen Ladungen eingeschlossen sind. Das Dielektrikum[2]) ist teilweise aus Dipolen zusammengesetzt.

---

[1]) Ein solcher Strom entspricht einer Oxydation von 1 g Pt zu $Pt^{\cdots\cdot}$ in einigen zehntausenden Jahren. [2]) P. Debye, Physikal. Ztschr. **13**, 97. 1912. Kossel, Ann. Physik **49**, 229. 1916. Naturwiss. **7**, 360. 1919. P. Debye, Physikal. Ztschr. **21**, 178. 1920. **22**, 302. 1921.

Aus elektrischen Gründen ist nun vorauszusehen, dass ein Teil der Dipole sowie Ionen an die Elektrode herankommen wird (elektrostatische Anziehung), um nachher je nach den mechanisch statistischen Umständen die Oberfläche infolge thermischer Bewegung zu verlassen und anderen Individuen Platz zu bieten. Wegen der Verschiedenheit der Ionengrösse muss nun die Elektrode eine elektrostatische Ladung erhalten. Da die positiven Ionen sowie die positiven Teile der elektrischen Dipole die kleinsten sind, so ist zu erwarten, dass der Leiter eine positive Ladung aufweisen wird. Die freien Elektronen des Leiters werden an die Oberfläche gezogen und der aus der Lösung hervorragende Teil des Leiters muss eine positive Ladung aufweisen[1]). Im allgemeinen ist zu erwarten, dass wegen einer grossen Menge elektrischer Dipole[2]) im Wasser, besonders diese eine Rolle spielen. Ein reversibler Übergang des Elektrons von der Elektrode in die Lösung (wie z. B. aus der Platinelektrode in die oxydierende Lösung) im Element Kalomelelektrode | *KCl* | Oxydans | *Pt* kann nur dann stattfinden, wenn eine Depolarisation der Elektrode stattfindet (in diesem Falle Quecksilber).

Wird Wasser basisch gemacht, dann wäre zu erwarten, dass das positive elektrostatische Potential des Leiters etwas herabgesetzt werden muss. Nun verlassen wir das virtuelle Gebiet des Experimentierens und gehen zur Wirklichkeit über.

Carborundum ist tatsächlich ein metallischer Stromleiter; sein Bau[3]) ist ein homöopolares Atomgitter; wenn wir die Atomvolumina der Elemente vergleichen, dann finden wir, dass die interatomischen Entfernungen im Diamant etwa 1·52 Å[4]) betragen, im Carborundum etwa 1·92 Å; je kleiner die Entfernungen, desto wahrscheinlicher der Mangel der elektrostatischen Restkräfte an der Oberfläche. Die Elemente, welche Carborundum bilden, gehören zu denjenigen vom kleinsten Atomvolumen. In chemischer Hinsicht ist Carborundum bei gewöhnlicher Temperatur chemisch unangreifbar[5]). Versuche über den Einfluss von Basen auf das elektrostatische[6]) Potential des Carbo-

---

[1]) Wenn ein kugelartiger Leiter eingetaucht wird, dann wandern die Elektronen vom Innern des Leiters zur Phasengrenze; eine solche Erscheinung entspricht auch einer Verminderung der freien Energie des Systems, weil die Wanderung der Elektronen einen elektrischen Strom also Joulesche Wärme erzeugt. [2]) Debye, loc. cit. [3]) R. Müller, Der Aufbau der chemischen Verbindungen. 1928. [4]) J. W. Mellor, loc. cit. [5]) J. W. Mellor, loc. cit. [6]) O. Koenig und E. Lange, Z. Elektrochem. **35**, 686. 1929.

rundums wurden folgenderweise ausgeführt. Ein Carborundumkristall wurde in eine Lösung von 5 cm^3 $^2/_{10}$ norm. HCl in 200 cm^3 H_2O eingetaucht und sein Potential gegen die Kalomelelektrode gemessen. Nachher titrierte ich die Salzsäurelösung mit $^2/_{10}$ norm. KOH.

cm^3 KOH	0	1	2	3	4	5	6	7
Potential des Carborundums in Volt	+ 0·001	− 0·002	− 0·004	− 0·006	− 0·01	− 0·014	− 0·023	− 0·023

Die Adsorptionserscheinungen, die in der Gibbsschen thermodynamischen Formel ganz allgemein behandelt werden, weisen hier eine elektrostatische Natur auf[1]).

Leider ist die Messung von σ (tangentiale Spannung) an Elektroden (ausser Quecksilber) bisher kaum gelungen[2]).

Ein fast vollkommen entgegengesetztes Beispiel als die Phasengrenze an einer „idealen" physikalischen Elektrode bieten die Phasengrenzen Elektrolytlösung | Dielektrikum. Als Beispiel sei die Phasengrenze Elektrolytlösung | gesättigte Luft gewählt. Diese Phasengrenze kann tatsächlich „ideal" chemisch-indifferent gewählt werden. Wir nehmen dieselbe vereinfachende Annahme über die Ionen wie in dem ersten Falle und weisen darauf hin, dass die positiven Wasserstoffionen eben die kleinsten bekannten Ionen sind. Ein Teil der positiven und negativen Ionen (auch Wasser) bildet Dipole. Alle Dipole und Ionen führen thermische Bewegungen aus. Da die Dielektrizitätskonstante des Wassers grösser ist als der gesättigten Luft, so werden aus elektrostatischen Gründen alle Ionen (wie auch Dipole, jedoch schwächer wegen des abgeschwächten elektrischen Feldes) von der Phasengrenze in das Lösungsmittel vertrieben. Wenn das entgegengesetzte geschähe, dann würde die freie Energie der Phasengrenze von nichts vergrössert. Andererseits treiben die thermischen Kräfte die Dipole und Ionen in Eintracht mit der statistischen Mechanik[3]) gegen die Oberfläche. Nun ist leicht vorauszusehen, dass, falls ein Teil der elektrisch geladenen Dipole die Oberfläche erreicht, für die freie

[1]) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 85 bis 145. 1928.
[2]) G. Möller, Ann. Physik (4) **27**, 665. 1908. Z. physikal. Chem. **65**, 226. 1908. E. K. Carver und F. Hovorka, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1325. 1925. A. Frumkin, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **1928**, 270 bis 271. [3]) R. Tolman, Statistical Mechanics 1927.

Energie der Phasengrenze die Position der Dipole nicht ohne Bedeutung ist. Die Dipole versuchen eine solche Lage anzunehmen, welche der kleinsten freien Energie entspricht, eine Position, in welcher ein möglichst kleiner Teil des elektrischen Kraftfeldes durch das Dielektrikum von kleinerer Dielektrizitätskonstante (Luft) passiert. Dieser Lage entspricht 1 in der schematischen Fig. 3. Die Linien des elektrischen Feldes passieren im Falle 3 in verhältnismässig grösster Menge durch das Dielektrikum (Luft), um an der Phasengrenze nach dem Tangentialgesetz[1]) gebrochen zu werden. Eine Base, in welcher die negativen Ionen kleiner als die positiven sind, sollte nun eine geringere positive Aufladung der Elektrolytoberfläche verursachen. Dieses wurde nun in den Versuchen von Mc Taggart, Guyot, Frumkin, Kenrick, Bichat, Blondlot u. a. experimentell untersucht[2]).

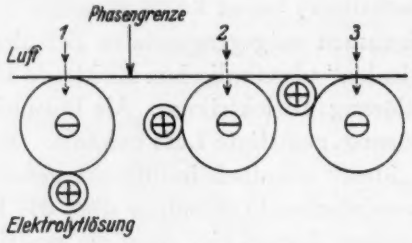

Fig. 3.

In einer Kaliumhydroxydlösung wird das Kaliumion weniger als das Hydroxylion von der Oberfläche weggetrieben[3]). Die vereinfachende Annahme über die kugelartige Gestalt kann nur in solchen Fällen als angenähert richtig gelten, in welchen ein bedeutender Grössenunterschied der negativen und positiven Ionen vorhanden ist. Auf Grund dieser Anschauung kann man voraussehen, dass alle Verbindungen, welche ein schwächeres elektrostatisches Moment aufweisen als die Wasserdipole, sich an der Oberfläche sammeln werden, was in der Literatur unabhängig von dem vorliegenden Gedankengang bewiesen wurde[4]) (organische Verbindungen, Säuren, Alkohole usw.).

---

[1]) L. Page, Theoretical Physics, S. 332. 1929. [2]) E. K. Rideal, Introd. to surface chemistry, S. 232 bis 239. Frumkin, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 7. 1928. [3]) E. K. Rideal, loc. cit., S. 235. [4]) E. K. Rideal, An introduction to surface chemistry, S. 68. 1926. Devaux, Ann. Rep. Smithsonian Inst. 1913, S. 261. Marcelin, J. Physique **1**, 19. 1914. Labrouste, Ann. Physique **14**, 164. 1920.

Je weniger die Ionen der Salze elektrisch aktiv sind, desto besser werden sie an der Phasengrenze adsorbiert und sind imstande, auf diese Weise die Oberflächenspannung des Wassers zu verändern, wie dies aus RIDEALS (loc. cit.) Werk zitiert wird (S. 325).

Salz	$\Delta\sigma$ Oberflächenspannungsveränderung bei normaler Konzentration
KF . . .	1·83
KCl . . .	1·46
KNO_3 .	1·12
KBr . .	1·06

Es ist zu erwarten, dass die Energieverteilung wie auch das Energieniveau von der Temperatur abhängig ist. Je höher die Temperatur, desto wahrscheinlicher ist die Zerstörung der Oberflächenpolarisation. Bei höherer Temperatur ist ein grosser Teil der Ionen (und Dipole) imstande, das thermische Energieniveau der polarisierten Ionen zu überschreiten.

Die Platinelektrode ist eine unangreifbare Elektrode; jedoch ist Platin in dieser Hinsicht weniger edel als Carborundum. Die Knallgaskette[1]) zeigt ein niedrigeres Potential, als aus der Theorie reversibler Ketten zu erwarten wäre. Das abnormale Potential wird auf chemische Prozesse an der Platinoberfläche (niedrige Oxydationsstufen des Platins) zurückgeführt. Dieselbe Platinelektrode besitzt jedoch in Gegenwart von Platinverbindungen[2]) ein hohes positives Potential (gegen die Kalomelelektrode). Wenn stärkere Oxydationsmittel (als Sauerstoff), wie z. B. Ferrisalze, Kaliumpermanganat, benutzt werden, dann erhält man ebenfalls stark positive Potentiale derselben Ordnung.

Nach RIDEALS[3]) Versuchen ist ein Niederschlag von $^1/_{3000}$ einer Ionenschicht (einwertiges $H^{\cdot}$) nötig, um eine Potentialänderung von 0·1 Volt hervorzurufen. Es ist wohl leicht zu ersehen, dass Platin (Gold) in einem Grade an der Oberfläche oxydiert werden kann, um ein Potential von etwa 0·6 bis 1·0 Volt gegen die Kalomelelektrode aufzuweisen. Eine solche Oxydation wäre kaum analytisch nachzuweisen. Es ist aber eine Tatsache, dass Platin und Gold während

[1]) F. FOERSTER, Elektrochemie, S. 200. 1922. [2]) H. TERREY, J. Chem. Soc. London 202. 1928. V. MILLER und H. TERREY, J. Chem. Soc. London 605. 1927. [3]) E. K. RIDEAL, Proc. Royal Soc. London A **120**, 1928.

langer Zeitperioden durch die häufig in der Natur auftretenden oxydierenden Stoffe gelöst werden (siehe S. 51, Goldgehalt des Meerwassers). Solche oberflächliche Oxydationen können allerdings das Verhalten des Elektrodenpaares Platin | oxydierendes Elektrolyt | *SiC* erklären. Die Energie eines solchen „elektrostatischen" Elements kann auf diese Weise von der Oxydationsenergie stammen. Somit wären die Phasengrenzen Elektrolytlösung | Luft und Carborundum | Elektrolytlösung als konservative Systeme zu betrachten, dagegen die Phasengrenze Platin | Elektrolytlösung (insbesondere Oxydationselektrolyte) ein dissipatives System. Weitere Beiträge über die quantitative Behandlung vom Standpunkt der statistischen Mechanik, sowie neue Versuche sind im Gange. Ein Teil dieser Arbeit wurde im W. Ramsays Laboratorium in London ausgeführt.

Zusammenfassung.

Es wurden Carborundumkristalle verschiedener Farbe (Handelssorten) als Elektroden angewandt und experimentell nachgewiesen, dass, je reiner das Material, desto konstanter das Potential der Elektrode. Hellgrüne, durchsichtige Kristalle ergeben ein fast konstantes Potential unabhängig von der Veränderung der Elektrolytlösung. Auf Grund des physikalisch-chemischen Baues und der Eigenschaften des Carborundums wird diese Verbindung als eine ideale physikalische Elektrode behandelt. Eine solche Elektrode erweist nach den Grundzügen der Elektrostatik ein elektrisches Potential, welches von der Natur des Lösungsmittels und der Grösse der Ionen abhängig ist.

Die Platinelektrode wird dagegen als eine nicht ideal „unangreifbare" Elektrode beachtet.

Das beste Beispiel einer idealen, physikalischen Phasengrenze ist diejenige Elektrolytlösung | gesättigte Luft. Diese Phasengrenze, welche ein völlig konservatives System bildet, weist bekanntlich eine elektrische Polarisation auf.

Der Unterschied der Dielektrizitätskonstanten der Phasen und die thermischen Bewegungen der Ionen und Dipole sowie die darauffolgende Veränderung der freien Energie der Oberfläche ist eine genügende Ursache einer elektrischen Polarisation. Diese Anschauung ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Tatsachen.

Krakau, Institut f. physikal. Chem. d. Jagellonischen Universität.
September 1929.

Über die Verteilung der radioaktiven Stoffe zwischen fester kristallinischer und flüssiger Phase.

IV. Die Verteilung des Radiums zwischen festem kristallinischem Bariumnitrat und seiner gesättigten wässerigen Lösung bei $t = 0^\circ$ und $t = 25^\circ$.

Von

Vitalius Chlopin, Alexander Polessitsky und Pauel Tolmatscheff.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 9. 29.)

Es wird die Verteilung des Radiumnitrats zwischen Kristallen des Bariumnitrats und seiner gesättigten wässerigen Lösung studiert. Dabei wird der Versuch gemacht einen Nachweis zu bringen, dass wir es bei der Verteilung des Radiums zwischen Kristallen und Lösung beim Auskristallisieren bei konstanter Temperatur unter Umrühren mit einem Gleichgewicht, das von beiden Seiten erreicht werden kann, zu tun haben. Die Verteilung erfolgt im Falle der Nitrate nach dem Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz. Die Möglichkeit einer Trennung des *Ra* von *Ba* durch fraktionierte Kristallisation der Nitrate in neutraler Lösung wird gezeigt.

Einleitung.

Im Anschluss an unsere früheren Mitteilungen[1]) haben wir in der vorliegenden Arbeit noch einen einfachen Fall einer Verteilung des Radiums zwischen einem festen kristallinischen Bariumsalz und seiner gesättigten wässerigen Lösung näher untersucht.

Es schien uns dieses darum von Interesse, weil unterdessen gewisse Einwände gegen die Möglichkeit der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen Kristallen und Lösung, im Falle einer Mischkristallbildung gemäss dem Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz, seitens G. Tammann[2]) und G. Tammann und A. Sworykin[3]) gemacht wurden. In der soeben zitierten Abhandlung sprechen die Autoren die Meinung aus, dass bei der Ausscheidung von Mischkristallen aus einer Lösung niemals von einem Gleichgewicht zwischen den ausgeschiedenen Mischkristallen und der Lösung

[1]) Vitalis Chlopine, C. r. Akad. Sc. Russie a **1924**, 101. Z. anorgan. u. allgem. Chem. **143**, 97. 1925. V. Chlopin und N. Nikitin, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **166**, 311. 1927. V. Chlopin und A. Polessitsky, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **172**, 310. 1928. [2]) G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1927**, 394. Chem. Ztrblt. **1928**, II. 1853. [3]) G. Tammann und A. Sworykin, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **173**, 73. 1928.

gesprochen werden darf, weil bei Zimmertemperatur innerhalb des Kristalls keine Diffusion stattfinden kann und deshalb im Mischkristall die Gleichgewichtskonzentration, die von der im ausgeschiedenen Mischkristall verschieden ist, sich nicht einstellen kann. Ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Phasen kann sich aber nur dann einstellen, wenn in beiden Phasen innere Diffusion besteht. Deswegen konnten auch die meisten Forscher, welche sich mit den Gleichgewichten in einem aus zwei isomorphen Salzen und Wasser gebildeten Dreistoffsystem beschäftigten, keinen einfachen Ausdruck für die Verteilung des einen Salzes zwischen Kristallen des zweiten Salzes und seiner gesättigten Lösung finden. Eine Ausnahme bilden die isomorphen Salzpaare mit gleicher Löslichkeit und diejenigen Fälle, wo man es mit einer Verteilung eines in sehr kleinen Mengen vorhandenen gelösten isomorphen Stoffes zwischen Kristallen und Lösung zu tun hat. Wir verzichten auf eine Diskussion über diesen Gegenstand solange, bis unsere V. und VI. Mitteilung über die Verteilung des Radiums zwischen den Mischkristallen von Barium und Bleinitrat verschiedener Zusammensetzung und ihrer gesättigten wässerigen Lösung und über die Verteilung des Radiums zwischen kristallinischem Bleinitrat und seiner gesättigten Lösung in Abwesenheit und in Gegenwart anderer Salze, welche mit Bleinitrat keine Mischkristalle zu bilden vermögen, erscheinen werden. Es sei nur hier darauf hingewiesen, dass auch eine andere Erklärung für die bei der Verteilung eines Stoffes zwischen Kristallen und Lösung beobachteten Abweichungen von dem NERNSTschen Verteilungssatz gegeben werden kann, wie wir sie in der nachfolgenden V. Mitteilung experimentell zu begründen versuchen wollen.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir uns begnügen rein experimentell zu beweisen, dass die bei unseren Versuchen durch Auskristallisieren unter Umrühren im Thermostaten ausgeschiedenen radiumhaltigen Bariumkristalle mit ihrer gesättigten wässerigen Lösung im Gleichgewicht sich befinden und man deshalb in unserem Falle von einer Verteilung des Radiums zwischen fester kristallinischer und flüssiger Phase sprechen darf. Um diesen Beweis zu bringen, haben wir beim Studium der Verteilung des Radiums bei $t = 25°$ ausser dem von uns gewöhnlich benutzten Verfahren, das in unserer früheren Arbeit bereits eingehend beschrieben wurde[1]), auch ein

[1]) Z. anorgan. u. allgem. Chem. **172**, 310. 1928.

anderes Verfahren gebraucht, welches uns die Einstellung des Gleichgewichts allmählich von unten zu verfolgen erlaubte. Dabei verfuhren wir wie folgt: in ein Reagensglas von etwa 75 cm^3 Inhalt wurden stets genau dieselben abgewogenen Mengen einer bei $t = 25°$ gesättigten wässerigen radiumhaltigen Bariumnitratlösung eingegossen und alsdann immer gleichgrosse, genau abgewogene Mengen reinen, inaktiven, fein zermahlenen Bariumnitrats zugegeben. Das Reagensglas wurde, um die Verflüchtigung des Lösungsmittels möglichst zu vermeiden, mit einem Gummipfropfen versehen, der unter Quecksilberdichtung einen Glasrührer trug. Alsdann wurde das Reagensglas mit aufgesetztem Pfropfen in einen Thermostaten gestellt und die Lösung samt dem Niederschlag kräftig bei $t = 25°$ jedesmal verschieden lange umgerührt. Nach der Beendigung des Umrührens wurde die Lösung möglichst vollständig von den Kristallen abpipettiert. Die Lösung diente für Barium-, Radium- und Dichtebestimmungen. Die Kristalle samt der zurückgebliebenen Mutterlauge wurden à part nach SCHREINEMAKERS[1]) analysiert. Die so ausgeführten Analysen erlaubten es in jedem einzelnen Falle, die genauen Mengen der festen Phase nach dem Versuch zu bestimmen. Die Differenz zwischen der zugesetzten und der nach der Analyse ermittelten Menge der festen Phase gibt die Menge des Bariumnitrats, welche wegen der teilweisen Verflüchtigung des Lösungsmittels auskristallisierte. Daraus lässt sich berechnen, wieviel Radium von der zugesetzten Menge des festen Bariumnitrats während der Versuchszeit aufgenommen wurde. Alle Bestimmungen wurden nach denselben Methoden ausgeführt, die wir eingehend in unserer II. und III. Mitteilung beschrieben haben[2]).

Die Genauigkeit der einzelnen Bariumbestimmungen schätzen wir auf $\pm$ 0·1 %, der Radiumbestimmungen auf $\pm$ 2 %, daraus folgt, dass die Teilungskonstante auch in diesem Falle nur bis auf $\pm$ 5 % genau bestimmt werden konnte.

Experimentelles.

In erster Linie wurde nach der gewöhnlich von uns gebrauchten Methode die Verteilung des Radiums zwischen festem Bariumnitrat und seiner gesättigten wässerigen Lösung bei $t = 0°$ untersucht. Die zum Studium der Verteilung des Radiums bei $t = 0°$ gebrauchte ge-

[1]) SCHREINEMAKERS, Z. physikal. Chem. **43**, 307. 1903. [2]) Z. anorgan. u. allgem. Chem. **166**, 311. 1927. **172**, 310. 1928.

sättigte Barium-Radiumnitratlösung enthielt nach der Analyse auf 100 g berechnet: 4·71 g $Ba(NO_3)_2$ und $8{\cdot}43 \cdot 10^{-6}$ g $Ra(NO_3)_2$. Das spez. Gewicht der Lösung wurde zu 1·034 bestimmt. Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate betreffs der Verteilung des Radiums sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Die Verteilung des $Ra(NO_3)_2$ zwischen festem $Ba(NO_3)_2$ und seiner gesättigten wässerigen Lösung bei $t = 0°$ [1].

1	2	3	4	5	6	7	8
Die Zusammensetzung der flüssigen Phase	Das Volumen der flüssigen Phase $\frac{P}{D}$ cm³	Das Volumen der festen Phase $\frac{P_1}{D_1}$ cm³	Enthält $Ra(NO_3)_2$ in Grammolekül: 1 cm³ der Kristalle C_K	1 cm³ der Lösung C_L	Die Teilungskonstante $K = \frac{C_K}{C_L}$	Die Konstante nach Doerner und Hoskins K_1	Die Konstante nach Schlundt K_2
Eine 4·71 %ige Lösung von $Ba(NO_3)_2$	—	—	—	$3{\cdot}07 \cdot 10^{-10}$			
	100	0·0351	$523{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}88 \cdot 10^{-10}$	181·6 [2]	2·72	— 2·75
	100	0·1477	$386{\cdot}4 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}50 \cdot 10^{-10}$	154·8	2·13	— 2·28
	100	0·2828	$323{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}15 \cdot 10^{-10}$	150·1	2·06	— 2·24
	100	0·4762	$272{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$	154·4	2·02	— 2·31
	100	0·8796	$202{\cdot}1 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}28 \cdot 10^{-10}$	156·6	1·91	— 2·73
				Mittelwert	154·0 ± 1·25 %.		

In der 6. Spalte der Tabelle 1 sind die Werte der Teilungskonstante K, welche nach der üblichen Formel

$$K = \frac{X \cdot q \cdot D}{(I - X) \cdot p D}$$

berechnet werden, angeführt. K bedeutet hier die gesuchte Teilungskonstante, X die Menge des in die feste Phase übergegangenen Radiums, $(I - X)$ die in der resultierenden Lösung gebliebene Menge des Ra, q das Gewicht des flüssigen, D sein Volumgewicht, p das Gewicht des festen Lösungsmittels $Ba(NO_3)_2$ und D_1 sein Volumgewicht. In der 7. Kolonne sind die nach der Formel von Doerner und Hoskins [3])

$$K_1 = \log \frac{[Ra^{++}]E}{[Ra^{++}]A} = \log \frac{[Ba^{++}]E}{[Ba^{++}]A}$$

[1]) Die Resultate sind durch Auskristallisieren unter Umrühren aus übersättigter Lösung bei konstanter Temperatur $t = 0°$ erhalten. [2]) Wegen der sehr geringen Menge des ausgeschiedenen Radiums ist dieser Wert nur bis auf ± 35·4 genau. [3]) H. A. Doerner und W. M. Hoskins, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 662. 1925.

berechneten Werte der Konstante K_1 angegeben. In dieser Formel bezeichnen $[Ra^{++}]E$, $[Ba^{++}]E$ und $[Ra^{++}]A$, $[Ba^{++}]A$ die Konzentrationen der Radium- und Bariumionen in der Endlösung und Anfangslösung.

In der letzten Spalte endlich sind die Werte der SCHLUNDTschen[1]) Konstante K_2, welche nach der Formel

$$K_2 = \frac{\log Q}{p \log e}$$

berechnet wird, angeführt.

Hier bedeutet K_2 die gesuchte Konstante, Q die Menge des in Lösung gebliebenen Radiumsalzes, p die Menge des ausgeschiedenen Bariumsalzes in Prozent der gesamten Menge und e die Basis der natürlichen Logarithmen.

Bevor wir zur Besprechung der von uns erhaltenen Werte übergehen, wollen wir gleich auch die Resultate, die wir beim Studium der Verteilung des Radiums zwischen kristallinischem Bariumnitrat und seiner gesättigten Lösung bei $t = 25°$ erhalten haben, und zwar nach den beiden oben dargelegten Methoden anführen.

Als Ausgangslösung diente uns in diesem Falle eine gesättigte, wässerige, radiumhaltige Bariumnitratlösung, die auf 100 g Lösung 9·705 g $Ba(NO_3)_2$ und $1{\cdot}312 \cdot 10^{-5}$ g $Ra(NO_3)_2$ enthielt. Das spez. Gewicht D der Lösung betrug 1·08. Die von uns erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben, und zwar in der Tabelle 2 sind die nach der üblichen Methode durch Auskristallisieren erhaltenen Resultate aufgenommen und in der Tabelle 3 die durch allmähliches Umkristallisieren bei derselben Temperatur ermittelten Daten angeführt.

In der Tabelle 2 sind genau dieselben Bezeichnungen angenommen wie in der vorangegangenen Tabelle 1.

Aus den Tabellen 1 und 2 ist zu ersehen, dass auch auf den Fall der Verteilung des Radiums zwischen kristallinischem Bariumnitrat und seiner gesättigten wässerigen Lösung formell streng der Verteilungssatz von BERTHELOT-NERNST angewandt werden kann, und zwar bleibt die Teilungskonstante bei konstanter Temperatur selbst bei sehr grossen Änderungen der relativen Volumina der beiden Lösungsmittel innerhalb der Versuchsfehler streng konstant. Mit steigender Tem-

[1]) HER. SCHLUNDT, „Mesothorium", Bur. Mines Techn. Paper **265**, 35. 1922. ZACHARY T. WALTER und HER. SCHLUNDT, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3266. 1928.

Tabelle 2.

Die Verteilung des $Ra(NO_3)_2$ zwischen festem $Ba(NO_3)_2$ und seiner gesättigten wässerigen Lösung bei $t = 25{\cdot}0°$ [1]).

1	2	3	4	5	6	7	8
Die Zusammensetzung der flüssigen Phase	Das Volumen der flüssigen Phase $\frac{P}{D}$ cm³	Das Volumen der festen Phase $\frac{P_1}{D_1}$ cm³	Enthält $Ra(NO_3)_2$ in Grammolekül: 1 cm³ der Kristalle C_K	Enthält $Ra(NO_3)_2$ in Grammolekül: 1 cm³ der Lösung C_L	Die Teilungskonstante $K = \frac{C_K}{C_L}$	Die Konstante nach Doerner und Hoskins K_1	Die Konstante nach Schlundt K_2
	—	—	—	$3{\cdot}756 \cdot 10^{-10}$			
Eine 9·705%ige Lösung von $Ba(NO_3)_2$	25	0·0973	$144{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}19 \cdot 10^{-10}$	45·2	1·43	— 1·52
	25	0·160	$134{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}90 \cdot 10^{-10}$	46·1	1·44	— 1·56
	25	0·183	$132{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}79 \cdot 10^{-10}$	47·2	1·46	— 1·61
	25	0·229	$124{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}62 \cdot 10^{-10}$	47·4	1·45	— 1·64
	25	0·294	$112{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}43 \cdot 10^{-10}$	45·9	1·45	— 1·69
	25	0·358	$104{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}26 \cdot 10^{-10}$	45·9	1·38	— 1·65
	25	0·632	$78{\cdot}7 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$	44·5	1·31	— 1·72
	25	1·676	$42{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}912 \cdot 10^{-10}$	46·3	1·26	— 2·10
	25	2·040	$35{\cdot}54 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}849 \cdot 10^{-10}$	41·8 [2])	1·18	— 2·07
				Mittelwert	$-46{\cdot}0 \pm 1{\cdot}5\%$		

peratur sinkt der Wert der Teilungskonstante beim Bariumnitrat sehr stark, was mit grossem positiven Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des Bariumnitrats verbunden ist. Überhaupt hängt die Grösse der Teilungskonstante von der Löslichkeit des betreffenden Bariumsalzes ab, und sie ist unter gleichen Umständen desto grösser, je weniger löslich das Bariumsalz in dem betreffenden Lösungsmittel ist. Übrigens werden wir zu derselben Frage noch an einer anderen Stelle zurückkommen und sie dabei etwas eingehender behandeln. Die Verteilung des Radiums zwischen Kristallen und Lösung kann auch in diesem Falle durch die Formeln von Doerner und Hoskins und von Hermann Schlundt nicht einwandfrei wiedergegeben werden. Es ist aber von Interesse zu betonen, dass, obgleich im Falle der Nitrate die Konstanten in den Formeln von Doerner und Hoskins und von Schlundt regelmässig abweichende Werte aufweisen, jedoch schon die Verteilung des Radiums angenähert richtig wiedergeben. Das ist

[1]) Die Resultate sind durch Auskristallisieren unter Umrühren aus übersättigter Lösung bei konstanter Temperatur $t = 25°$ erhalten. [2]) Der etwas kleinere Wert der Teilungskonstante in diesem Falle lässt sich dadurch erklären, dass hier eine teilweise Umkristallisation der festen Phase bei höherer Temperatur stattgefunden hat.

wohl dadurch zu erklären, dass der Anreicherungskoeffizient bei den Nitraten in neutraler Lösung nicht sehr stark variiert und deswegen zur Interpretation dieses Vorgangs hier alle drei Formeln verwendet werden können.

Ein ganz besonderes Interesse stellen die Zahlen der Tabelle 3 dar, welche den Gang der allmählichen Einstellung des Gleichgewichts bei der Verteilung des Radiums illustrieren. Auf der Fig. 1 sind die in der Tabelle 3 zusammengefassten Resultate graphisch wiedergegeben.

Aus der Tabelle 3 und Fig. 1 ist zu ersehen, dass der Wert des Teilungsverhältnisses K als Funktion der Zeit zuerst rasch ansteigt, alsdann immer langsamer und langsamer, um nach 11 Tagen seinen grössten Wert zu erreichen, der von dieser Zeit an durch weiteres

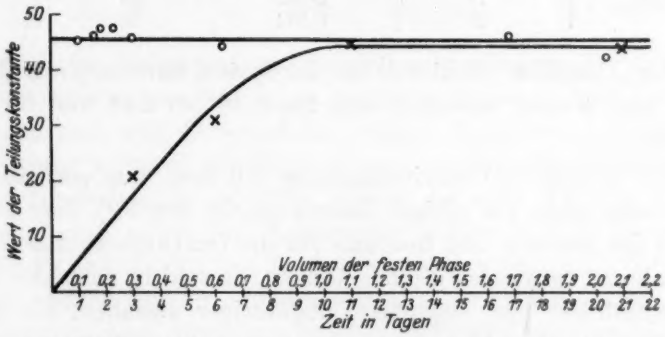

Fig. 1. Mit Kreisen sind die Werte der Teilungskonstante, welche bei Auskristallisation erhalten wurden, bezeichnet.

Umrühren nicht mehr verändert wird. Dieser höchste Wert stimmt innerhalb des Versuchsfehlers mit dem Mittelwert der Teilungskonstante, welche aus der Tabelle 2 zu entnehmen ist und auf der Fig. 1 mit einer Linie, die parallel der Abszisse verläuft, bezeichnet ist, überein. Damit kann wohl als bewiesen gelten, dass dem Teilungsverhältnis $K = \frac{C_K}{C_L}$, wirklich die Eigenschaften einer Gleichgewichtskonstante zukommen.

Aus dem Wert der Teilungskonstante K kann auch der „Partition"-Faktor D für die beiden Temperaturen $t = 0°$ und $t = 25°$ nach der folgenden Gleichung $D = \frac{K \cdot C}{d}$ berechnet werden, worin C den Gehalt 1 cm³ der gesättigten Lösung an Bariumsalz in Gramm und d das spez. Gewicht der Kristalle bedeutet.

Tabelle 3. Allmähliches Einstellen des Gleichgewichts bei seiner gesättigten wässerigen

1	2	3	4	5
Die Zusammensetzung der flüssigen Phase	Die Zeit des Umrührens in Tagen	Das Volumen der zugesetzten festen Phase $\frac{P_1}{D_1}$ cm³	Das Volumen der flüssigen Phase $\frac{P}{D}$ cm³	Das Volumen der festen Phase (durch Analyse nach SCHREINEMAKERS ermittelt) cm³
Eine 9·705%ige Lösung von $Ba(NO_3)_2$	—	—	—	—
	3	0·102	25	0·133
	6	0·102	25	0·164
	11	0·102	25	0·149
	21	0·102	25	0·138

Der „Partition"-Faktor D für das System Bariumnitrat, Radiumnitrat und Wasser berechnet sich für $t = 0°$ zu 2·31 und für $t = 25°$ zu 1·49.

Daraus folgt in Übereinstimmung mit dem, was von einem von uns bereits schon vor einigen Jahren gezeigt wurde[1]), dass auch die Nitrate des Bariums und Radiums für die fraktionierte Anreicherung des Radiums verwendet werden können, obwohl in neutraler Lösung die Verhältnisse hier bedeutend ungünstiger ausfallen, als bei den Chloriden und Bromiden.

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass vor kurzem eine Abhandlung von ZACHARY T. WALTER und HERMANN SCHLUNDT[2]) über die Verteilung des Radiums bei der fraktionierten Kristallisation der Barium-Radiumbromidlösungen erschienen ist. In dieser Arbeit prüften die Autoren die Anwendbarkeit der drei für die Verteilung des Radiums bei diesem Prozess vorgeschlagenen Formeln nach und kamen dabei zu dem Schluss, dass die von CHLOPIN und NIKITIN unter Anwendung des Verteilungssatzes auf diesen Prozess abgeleitete Formel den Gang der Verteilung des Radiums durchaus nicht wiedergibt. In dieser Arbeit möchten wir nur bemerken, dass zur Nachprüfung der Anwendbarkeit des Verteilungssatzes auf den Fall der Verteilung des Radiums zwischen Kristallen und Lösung bei der

[1]) VITALIUS CHLOPIN, C. r. Acad. Sc. Russie A **1924**, 101. Z. anorgan. u. allgem. Chem. **143**, 97. 1925. [2]) ZACHARY T. WALTER und HERMANN SCHLUNDT, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3266. 1928.

der Verteilung des $Ra(NO_3)_2$ zwischen festem $Ba(NO_3)_2$ und Lösung bei $t = 25{\cdot}0°$ [1]).

6	7	8	9	10	11
Enthält $Ra(NO_3)_2$ in Grammolekül				Die Teilungskonstante $K = \frac{C_K}{C_L}$ (gef.)	Die Teilungskonstante K_1 (korr.)
1 cm³ der Kristalle C_K (unmittelbar gef.)	1 cm³ der Kristalle C_K (korr.)	1 cm³ der Lösung C_L (gef.)	1 cm³ der Lösung C_L (korr.)		
—	—	$3{\cdot}756 \cdot 10^{-10}$			
$60{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$	$71{\cdot}4 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}52 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}38 \cdot 10^{-10}$	17·3	21·1
$95{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$95{\cdot}4 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}38 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}10 \cdot 10^{-10}$	28·0	30·8
$151{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$131{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}15 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}96 \cdot 10^{-10}$	48·0	44·4
$143{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$	$131{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}18 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}02 \cdot 10^{-10}$	44·8	43·3

fraktionierten Kristallisation der Bromide die von den Autoren gewählten. Versuchsbedingungen durchaus als nicht geeignet zu betrachten sind, weil sie wegen der stetigen Veränderung des Volumens der Lösung während des Experiments keine genaue Bestimmung des Teilungsverhältnisses erlauben. Dieses ist ohne weiteres daraus zu ersehen, dass selbst die Konstanten in den beiden Formeln von Doerner und Hoskins und von Schlundt, welche nach der Meinung der genannten Autoren gut den Vorgang der Verteilung des Radiums wiedergeben, nach ihrem experimentellen Befund nur innerhalb $\pm$ 40 % konstant bleiben. Übrigens müssen wir auch noch darauf aufmerksam machen, dass die in der oben zitierten Arbeit angeführten experimentellen Resultate der Fraktionierung überhaupt mit dem Befund anderer Forscher schwer in Einklang zu bringen sind, denn in einigen Fällen finden die Autoren, dass dem grösseren Prozentsatz des ausgeschiedenen Bariumsalzes ein kleinerer Anteil des gefällten Radiums entspricht und umgekehrt, was wohl nur durch Versuchsfehler zu erklären ist. Durch unsere mit möglichster Sorgfalt angestellten Versuche kann es wohl als erwiesen gelten, dass die Verteilung des Radiums zwischen Kristallen und Lösung formell streng nach dem Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz erfolgt, und die etwaigen Abweichungen von dieser Regel durch die unpassend gewählten Versuchsbedingungen zu erklären sind. Dass der Verteilungssatz den Prozess, der sich bei

[1]) Die Resultate sind durch kräftiges Umrühren während verschieden langer Zeit der überschüssigen festen Phase mit seiner gesättigten Lösung bei konstanter Temperatur erhalten.

der fraktionierten Kristallisation der Bromide abspielt, in erster Annäherung gut wiedergibt, ist in neuester Zeit auch von O. HAHN bestätigt worden[1]).

Zusammenfassung.

Alles oben Dargelegte lässt sich wie folgt kurz zusammenfassen:

1. Es wurde gezeigt, dass der BERTHELOT-NERNSTsche Verteilungssatz formell streng auch auf den Fall der Verteilung des Radiums zwischen festem kristallinischem Bariumnitrat und seiner gesättigten wässerigen Lösung angewandt werden kann.

2. Es wurde gezeigt, dass die Verteilungskonstante des Radiums im Falle der Nitrate von der Temperatur stark abhängt, und zwar, dass ihr Wert mit steigender Temperatur sehr abnimmt.

3. Es wurde nachgewiesen, dass im Falle der Verteilung des Radiums zwischen Kristallen und Lösung beim Auskristallisieren bei konstanter Temperatur unter Umrühren wir es mit einem wahren Gleichgewicht zu tun haben, das von beiden Seiten erreicht werden kann, d. h. durch Auskristallisieren und durch Auflösen.

4. Es wurde gezeigt, dass auch die Nitrate des Barium-Radiums zur fraktionierten Anreicherung des Radiums in neutraler Lösung angewandt werden können, dass aber die Verhältnisse in diesem Falle bedeutend weniger günstig sind, als im Falle der Bromide und Chloride.

[1]) O. HAHN, Z. physikal. Chem., HABER-Festband **139**, 143. 1928.

Leningrad, Chem. Abt. d. Instituts für Radiumforschung.

Über die Verteilung der radioaktiven Stoffe zwischen fester kristallinischer und flüssiger Phase.

V. Die Verteilung des Radiums zwischen Mischkristallen von Barium- und Bleinitrat verschiedener Zusammensetzung und ihrer gesättigten wässerigen Lösungen bei $t = 25^{\circ}$.

Von

Vitalius Chlopin und **Alexander Polessitsky.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 9. 29.)

An Hand eines Vierstoffsystems, das aus Wasser und drei isomorphen Salzen $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $Ra(NO_3)_2$ besteht, wird gezeigt, dass der Verteilungssatz von BERTHELOT-NERNST streng auch auf den Fall der Verteilung des Radiums zwischen Phasen komplizierter Zusammensetzung, wenn nur für die Konstanz ihrer Zusammensetzung gesorgt wird, angewandt werden kann. Die Teilungskonstante hängt in diesen Fällen von der Zusammensetzung der beiden Phasen ab. Verteilt sich das Radium zwischen Mischkristallen von beliebiger Zusammensetzung und ihrer Lösung, so liegt der Wert der Teilungskonstante in diesem Falle innerhalb der Werte, welche die Teilungskonstante des Radiums im Falle der reinen Komponenten und ihrer Lösungen aufweist.

Einleitung.

In unseren früheren Arbeiten[1]) haben wir den einfachen Fall einer Verteilung des Radiums zwischen einem festen Bariumsalz und seiner gesättigten wässerigen Lösung näher untersucht und dabei festgestellt, dass diese Verteilung formell streng nach dem BERTHELOT-NERNSTschen Verteilungssatz erfolgt. Eine scheinbare Abweichung von dieser Gesetzmässigkeit, die im Falle der fraktionierten Fällung der Barium-Radiumbromide mittels wässeriger Bromwasserstoffsäure beobachtet wurde, erklärten wir durch eine stetige Veränderung der Zusammensetzung der flüssigen Phase[2]).

In der vorliegenden Abhandlung stellen wir uns die Aufgabe, den Einfluss einer Beimengung eines dritten Stoffes, welcher mit Bariumsalz selbst isomorph ist und also Mischkristalle bildet, auf die Verteilung des Radiums näher zu studieren. Als eine solche Beimengung

[1]) V. CHLOPIN und A. POLESSITSKY, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **172**, 310. 1928. V. CHLOPIN, A. POLESSITSKY und P. TOLMATSCHOFF, Z. physikal. Chem. (A) **145**, 57. 1929. [2]) V. CHLOPIN und B. NIKITINE, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **166**, 311. 1927.

wählten wir Bleinitrat, welches mit Bariumnitrat eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bildet. Das System Bariumnitrat—Bleinitrat—Wasser wurde eingehend zuerst von Fock[1]), und nachher in neuester Zeit von S. Glasstone und E. I. Riggs[2]) untersucht, und zwar von den letzten Autoren bei zwei verschiedenen Temperaturen $t = 25°$ und $t = 50°$. Die beiden Salze sind vollkommen isomorph und besitzen fast vollkommen gleiche Kristallstruktur[3]). Ihre Gitterkonstanten unterscheiden sich nur um 3·5%, und die Dimensionsänderungen im Gitter bei der Bildung von Mischkristallen bestätigen genau das Additivitätsgesetz[4]).

Andererseits unterscheiden sich die Löslichkeiten der beiden Salze stark voneinander, so dass bei der fraktionierten Kristallisation eines solchen Salzgemenges die Zusammensetzung der festen wie der flüssigen Phase innerhalb weiter Grenzen variiert. Wir haben es hier also mit einem ziemlich komplizierten Fall eines Vierstoffsystems, das von Wasser und drei isomorphen Stoffen, von denen der eine in verschwindend kleinen Quantitäten zugegen ist, zu tun. Seine Gegenwart kann die Zusammensetzung der beiden Phasen nicht beeinflussen und sie ist eindeutig durch das Verhältnis der beiden anderen in wägbaren Mengen vorhandenen isomorphen Stoffe bestimmt. Es schien uns von Interesse nachzuprüfen, ob der Verteilungssatz formell seine Gültigkeit auch für den Fall, wo beide Phasen eine komplizierte Zusammensetzung aufweisen, beibehält, wenn nur dafür gesorgt wird, dass diese Zusammensetzung während des Prozesses der Verteilung sich nicht merklich verändert und dabei die Abhängigkeit der Teilungskonstante von der Zusammensetzung der beiden Phasen näher zu untersuchen. Um diese Aufgabe zu lösen, schlugen wir folgenden Weg ein. Wir bereiteten eine Reihe von Ausgangslösungen durch Auflösen in Wasser bis zur Sättigung bei $t = 25°$ einiger Gemenge der beiden Salze verschiedener Zusammensetzung. So erhielten wir vier bei $t = 25°$ gesättigte Ausgangslösungen, welche laut Analyse folgende Zusammensetzung aufwiesen. Die Lösung Nr. 4 enthielt auf 100 g Wasser 54·15 g $Pb(NO_3)_2$, 2·59 g $Ba(NO_3)_2$ und $13{\cdot}685 \cdot 10^{-6}$ g $Ra(NO_3)_2$; die Lösung Nr. 3 enthielt 37·87 g $Pb(NO_3)_2$, 6·20 g $Ba(NO_3)_2$ und $8{\cdot}575 \cdot 10^{-6}$ g $Ra(NO_3)_2$; die Lösung Nr. 2 enthielt 20·42 g $Pb(NO_3)_2$, 7·82 g $Ba(NO_3)_2$ und $9{\cdot}80 \cdot 10^{-6}$ g $Ra(NO_3)_2$ und die Lösung Nr. 1

[1]) Fock, Z. Kristallogr. **28**, 337. 1897. [2]) S. Glasstone und E. Riggs, J. Chem. Soc. London **127**, 2846. 1925. [3]) Vegard, Z. Physik **9**, 395. 1922. [4]) Vegard und Hjalmar Dale, Z. Kristallogr. u. Mineral. **67**, 148. 1928.

2·493 g $Pb(NO_3)_2$, 9·604 g $Ba(NO_3)_2$ und 19·425 · 10^{-6} g $Ra(NO_3)_2$. Nun suchten wir an Hand der von GLASSTONE und RIGGS[1]) erhaltenen Kurve, welche den Zusammenhang zwischen dem Gehalt von Bleinitrat in der Lösung und in den aus dieser Lösung abgeschiedenen Mischkristallen darstellt, die Zusammensetzung der Mischkristalle, die mit unseren Ausgangslösungen in Gleichgewicht sein sollten. Alsdann bereiteten wir eine Reihe von Mischungen aus fein zermahlenem inaktivem Barium und Bleinitrat, welche die beiden Komponenten in demselben Verhältnis enthielten, in dem sie in den oben erwähnten Mischkristallen vorhanden sein sollten. Bevor wir zum Studium der Verteilung des Radiums übergingen, haben wir uns an zwei Mischungen von verschiedener Zusammensetzung davon überzeugt, dass beim Auflösen unter schwachem Erwärmen und Wiederauskristallisieren verschiedener Mengen dieser Mischungen bei konstanter Temperatur aus einer Lösung von passendem Gehalt an beiden Salzen die Zusammensetzung der Lösung vor und nach der Kristallisation keine wesentlichen Änderungen erfährt. Kleine Abweichungen sind in diesem sehr komplizierten Falle wohl nicht zu vermeiden. Nach diesen Vorversuchen wurde zum Studium der Verteilung folgendes Verfahren verwendet: In ein Reagensglas von etwa 75 bis 100 cm^3 Inhalt wurden genau abgewogene Mengen einer von den oben erwähnten Ausgangslösungen eingegossen und alsdann verschiedene, aber ebenso genau abgewogene Mengen der ihr entsprechenden Mischung von inaktivem Barium-Bleinitrat zugegeben. Das Reagensglas mit aufgesetztem Glasstöpsel wurde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, bis die zugesetzte Menge der inaktiven Mischung in Lösung ging. Nachher wurde das Reagensglas in einen Thermostaten gestellt und bei konstanter Temperatur 6 Stunden lang umgerührt. Nach dem Einstellen des Gleichgewichts wurden, ohne das Reagensglas aus dem Thermostaten zu entfernen, je fünf Proben der Lösung durch ein Wattefilter in Wägegläschen abpipettiert, abgewogen und zur Barium-, Blei-, Radium- und Dichtebestimmung nach der Methode, auf die weiter unten näher eingegangen werden wird, verwendet. Nachher wurde der Rest der Lösung möglichst vollständig von den Kristallen abgehebert und die zurückgebliebenen Kristalle samt an ihnen haftender Mutterlauge nach SCHREINEMAKERS[2]) analysiert. Die Bestimmung des Radiums und der

---

[1]) GLASSTONE und RIGGS, loc. cit. [2]) SCHREINEMAKERS, Z. physikal. Chem. 43, 307. 1903.

Dichte geschah nach derselben Methode, welche in unseren früheren Mitteilungen bereits beschrieben wurde[1]). Was die Bestimmung von Blei und Barium betrifft, so wurden beide stets direkt nach dem folgenden Verfahren bestimmt. Die abgewogene Menge der Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Ausfällung des Bleies eingeleitet. Das ausgeschiedene Bleisulfid wurde abfiltriert, mit schwefelammonhaltigem Wasser ausgewaschen und alsdann in Salpetersäure aufgelöst. Aus der so erhaltenen, stark salpetersauren Lösung wurde das Blei elektrolytisch als PbO_2 abgeschieden, durch schwaches Glühen in Bleioxyd übergeführt und als solches gewogen. Eine direkte Trennung des Bleies vom Barium durch Elektrolyse ergab uns für das Blei stets um 0·2 bis 0·3% zu niedrige Werte. Das Barium wurde aus den vereinigten Filtraten als Sulfat gefällt, gewaschen, geglüht und gewogen. Die Genauigkeit der Bariumbestimmung schätzen wir bis auf $\pm$ 0·1%, die des Bleies bis auf $\pm$ 0·2%.

Experimentelles.

Wir gingen vom reinen radiumhaltigen Bariumnitrat aus, da aber das System $Ba(NO_3)_2$—$Ra(NO_3)_2$—H_2O bereits der Gegenstand einer selbständigen Arbeit gewesen war[2]), so haben wir für die Verteilung des Radiums in diesem Falle den Wert der Konstante $K_1 = 46$ der oben zitierten Arbeit entnommen. Das erste System, welches zur Untersuchung gelangte, enthielt ausser Barium und Radium nur geringe Mengen Bleinitrat. Die Dichte der Ausgangslösung wurde zu 1·08 bestimmt. Die für dieses System erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 angeführt. In der Tabelle 1 sind die Schwankungen in der Zusammensetzung der festen und flüssigen Phase während der Versuchsserie laut chemischer Analyse zusammengefasst. Die Tabelle 2 stellt den Gang der Verteilung des Radiums in diesem Falle dar.

Als zweites System wählten wir eine Lösung von Barium—Blei- und Radiumnitrat, welche etwas mehr als doppelt so viel Bleinitrat als Bariumnitrat enthielt. Das spez. Gewicht der Lösung wurde zu 1·25 bestimmt. Die mit diesem zweiten System erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

[1]) V. Chlopin und B. Nikitine, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **169**, 311. 1927.
[2]) V. Chlopin, A. Polessitsky und P. Tolmatschoff, Z. physikal. Chem. (A) **145**, 57. 1929.

Tabelle 1.

Nr.	Die Zusammensetzung	Die Zusammensetzung der resultierenden	Die Zusammensetzung des Rückstandes	Die Zusammensetzung der zugesetzten	Die Zusammensetzung der resultierenden

Tabelle 1.

Nr. der Versuche	Die Zusammensetzung der Ausgangslösung			Die Zusammensetzung der resultierenden Lösung			Die Zusammensetzung des Rückstandes laut Analyse			Die Zusammensetzung der zugesetzten Mischung		Die Zusammensetzung der resultierenden Mischkristalle	
	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	H_2O	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	H_2O	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	H_2O	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$
1	8·51	2·21	89·28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	8·51	2·21	89·28	8·59	2·25	89·16	24·68	2·38	72·94	96·14	3·86	97·05	2·95
3	8·51	2·21	89·28	8·51	2·27	89·22	55·88	3·04	41·08	95·79	4·21	96·40	3·60
4	8·51	2·21	89·28	8·66	2·25	89·09	47·13	2·57	50·30	96·50	3·50	97·00	3·00
5	8·51	2·21	89·28	8·60	2·25	89·15	51·09	2·67	46·24	95·75	4·25	97·00	3·00
											Mittel:	96·9	3·10

Tabelle 2.

Nr. der Versuche	1 Die Zusammensetzung der flüssigen Phase	2 Das Volumen der flüssigen Phase $\frac{P}{D}$ in cm³	3 Das Volumen der festen Phase $\frac{P_1}{D_1}$ in cm³	4 Enthält $Ra(NO_3)_2$ in Grammol: 1 cm³ der Kristalle C_K	5 1 cm³ der Lösung C_L	6 Die Teilungskonstante $\frac{C_K}{C_L} = K_2$
1	8·51 % $Ba(NO_3)_2$ +	25	0	—	$5·55 \cdot 10^{-10}$	—
2	2·21 % $Pb(NO_3)_2$ +	25	0·084	$47·8 \cdot 10^{-9}$	$4·96 \cdot 10^{-10}$	35·8
3	89·28 % H_2O	25	0·166	$16·3 \cdot 10^{-9}$	$4·46 \cdot 10^{-10}$	36·5
4		25	0·225	$14·0 \cdot 10^{-9}$	$4·29 \cdot 10^{-10}$	32·6
5		25	0·321	$12·9 \cdot 10^{-9}$	$3·89 \cdot 10^{-10}$	33·2
					Mittel:	$K_2 = 34·5$

Tabelle 3.

Nr. der Versuche	Die Zusammensetzung der Ausgangslösung			Die Zusammensetzung der resultierenden Lösung			Die Zusammensetzung des Rückstandes laut Analyse			Die Zusammensetzung der zugesetzten Mischung		Die Zusammensetzung der resultierenden Mischkristalle	
	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	H_2O	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	H_2O	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	H_2O	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$
1	6·10	5·92	77·98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	6·10	5·92	77·98	5·89	15·95	78·16	51·64	20·41	21·95	77·39	22·61	77·1	22·9
3	6·10	5·92	77·98	5·83	16·04	78·13	49·85	22·62	27·53	77·06	25·94	73·7	26·3
4	6·10	5·92	77·98	5·96	15·98	78·06	38·87	18·91	42·22	77·41	22·59	77·7	22·3
											Mittel:	76·2	23·8

Tabelle 4.

Nr. der Versuche	Die Zusammensetzung der flüssigen Phase	Das Volumen der flüssigen Phase $\frac{P}{D}$ in cm³	Das Volumen der festen Phase $\frac{P_1}{D_1}$ in cm³	Enthält $Ra(NO_3)_2$ in Grammol		Die Teilungskonstante $\frac{C_K}{C_L} = K_3$
				1 cm³ der Kristalle C_K	1 cm³ der Lösung C_L	
1	6·1 % $Ba(NO_3)_2$ + 15·92 % $Pb(NO_3)_2$ + 77·98 % H_2O	25	—	—	$2{\cdot}80 \cdot 10^{-10}$	—
2		25	0·335	$57{\cdot}7 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}03 \cdot 10^{-10}$	28·4
3		25	0·369	$53{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	26·9
4		25	0·484	$50{\cdot}1 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}83 \cdot 10^{-10}$	27·3
					Mittel:	$K_3 = 27{\cdot}5$

Als drittes System wurde eine Lösung von Barium—Blei- und Radiumnitrat, welche etwa sechsmal so viel Blei als Barium enthielt, gewählt und die Verteilung des Radiums zwischen den mit dieser Lösung im Gleichgewicht sich befindenden Mischkristalle und der Lösung näher untersucht. Das Volumgewicht der Ausgangslösung wurde zu 1·34 bestimmt. Die dabei gewonnenen Resultate sind in den Tabellen 5 und 6 wiedergegeben.

Als viertes System gelangte zur Untersuchung eine Lösung, die hauptsächlich radiumhaltiges Bleinitrat und nur geringe Mengen Bariumnitrat enthielt, und die mit dieser Lösung im Gleichgewicht sich befindenden Mischkristalle von Blei- und Bariumnitrat. Die Dichte der Ausgangslösung wurde zu 1·40 bestimmt. Die mit diesem System erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 7 und 8 angeführt.

Zum Schluss sollte noch das aus reinem Bleinitrat und Radiumnitrat bestehende System untersucht werden. Da aber die Verteilung des Radiums zwischen festem kristallinischem Bleinitrat und seiner gesättigten wässerigen Lösung der Gegenstand einer selbständigen Arbeit ist, die demnächst in dieser Zeitschrift erscheint, so wurde der Wert der Teilungskonstante ($K_6 = 18$) für diesen Fall einfach dieser Arbeit entnommen.

Die in den oben erwähnten acht Tabellen zusammengestellten Resultate sind in den Fig. 1 und 2 graphisch wiedergegeben, und zwar stellt die Fig. 1 die Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der Mischkristalle von dem Gehalt der Ausgangslösung an Bleinitrat und die Fig. 2 die Abhängigkeit der Teilungskonstante des Radiums von der chemischen Zusammensetzung der festen und der flüssigen Phase dar. In der Fig. 1 sind zum Vergleich mit den von uns erhaltenen Resultaten auch noch die Resultate von GLASSTONE und

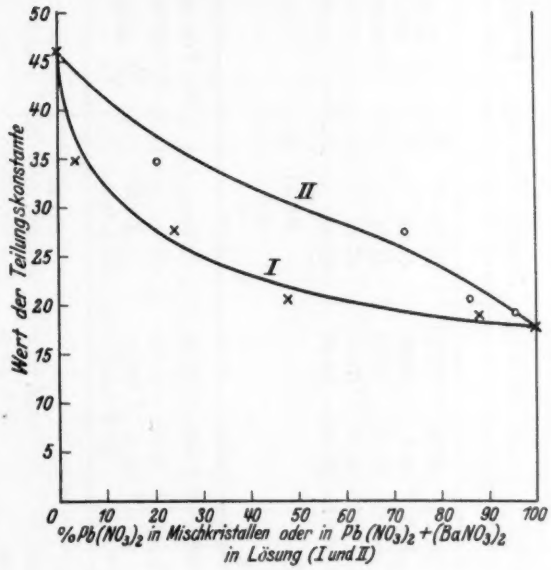
Wert der Teilungskonstante
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
II
I
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
% Pb(NO3)2 in Mischkristallen oder in Pb(NO3)2 + (BaNO3)2
in Lösung (I und II)

Fig. 1.

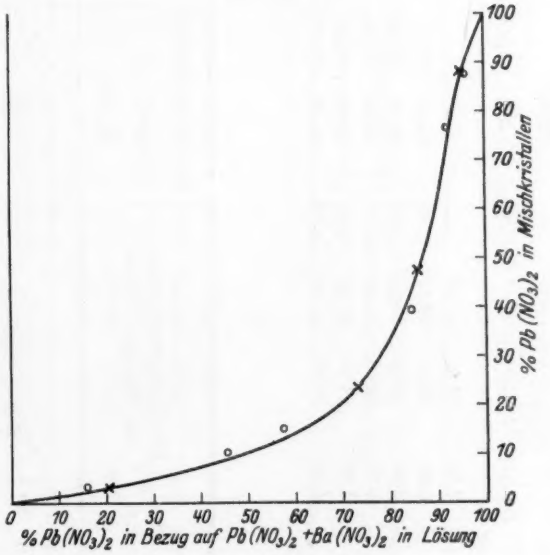
% Pb(NO3)2 in Mischkristallen
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
% Pb(NO3)2 in Bezug auf Pb(NO3)2 + Ba(NO3)2 in Lösung

Fig. 2.

Tabelle 5.

Nr. der Versuche	Die Zusammensetzung der Ausgangslösung			Die Zusammensetzung der resultierenden Lösung			Die Zusammensetzung des Rückstandes laut Analyse			Die Zusammensetzung der zugesetzten Mischung		Die Zusammensetzung der resultierenden Mischkristalle	
	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	H_2O	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	H_2O	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	H_2O	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$
1	4·30	26·28	69·42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	4·30	26·28	69·42	4·38	26·31	69·31	27·29	35·82	36·89	52·01	47·99	52·90	47·10
3	4·30	26·28	69·42	4·25	26·44	69·31	36·70	40·66	22·64	52·01	47·99	53·10	46·90
4	4·30	26·28	69·42	4·31	26·46	69·23	35·15	40·50	24·35	52·08	47·92	51·70	48·30
5	4·30	26·28	69·42	4·50	26·25	69·25	28·91	37·33	33·76	52·01	47·99	52·50	47·70
6	4·30	26·28	69·42	4·33	26·34	69·33	33·34	39·97	26·69	52·00	48·00	51·45	48·55
											Mittel:	52·2	47·8

Tabelle 6.

Nr. der Versuche	Die Zusammensetzung der flüssigen Phase	Das Volumen der flüssigen Phase $\frac{P}{D}$ in cm³	Das Volumen der festen Phase $\frac{P_1}{D_1}$ in cm³	Enthält $Ra(NO_3)_2$ in Grammol		Die Teilungskonstante $\frac{C_K}{C_L} = K_4$
				1 cm³ der Kristalle C_K	1 cm³ der Lösung C_L	
1	4·30 % $Ba(NO_3)_2$ + 26·28 % $Pb(NO_3)_2$ + 69·42 % H_2O	25	—	—	$2{\cdot}45 \cdot 10^{-10}$	—
2		25	0·267	$39{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}05 \cdot 10^{-10}$	19·3
3		25	0·350	$36{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-10}$	19·1
4		25	0·437	$36{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}81 \cdot 10^{-10}$	20·2
5		25	0·566	$36{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}64 \cdot 10^{-10}$	22·1
6		25	0·665	$33{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}55 \cdot 10^{-10}$	21·7
					Mittel:	$K_4 = 20{\cdot}5$

Tabelle 7.

Mittel: $K_4 = 20{\cdot}5$

Tabelle 7.

Nr. der Versuche	Die Zusammensetzung der Ausgangslösung			Die Zusammensetzung der resultierenden Lösung			Die Zusammensetzung des Rückstandes laut Analyse			Die Zusammensetzung der zugesetzten Mischung		Die Zusammensetzung der resultierenden Mischkristalle	
	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	H_2O	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	H_2O	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	H_2O	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$
1	1·65	34·54	63·81	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1·65	34·54	63·81	1·62	34·53	63·85	6·51	61·09	32·4	12·77	87·23	11·50	88·50
3	1·65	34·54	63·81	1·53	34·69	63·78	9·05	72·07	18·88	12·00	88·00	12·20	87·80
4	1·65	34·54	63·81	1·86	34·47	63·67	9·06	77·52	13·42	12·00	88·00	11·00	89·00
5	1·65	34·54	63·81	1·68	34·64	63·68	9·32	69·53	21·15	12·75	87·25	13·10	86·90
											Mittel:	12·00	88·0

Tabelle 8.

Nr. der Versuche	Die Zusammensetzung der flüssigen Phase	Das Volumen der flüssigen Phase $\frac{P}{D}$ in cm³	Das Volumen der festen Phase $\frac{P_1}{D_1}$ in cm³	Enthält $Ra(NO_3)_2$ in Grammol		Die Teilungskonstante $\frac{C_K}{C_L} = K_5$
				1 cm³ der Kristalle C_K	1 cm³ der Lösung C_L	
1	1·65 % $Ba(NO_3)_2$ + 34·54 % $Pb(NO_3)_2$ + 63·81 % H_2O	25	—	—	$3{\cdot}91 \cdot 10^{-10}$	—
2		25	0·378	$61{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}98 \cdot 10^{-10}$	20·7
3		25	0·676	$46{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}65 \cdot 10^{-10}$	17·7
4		25	0·749	$45{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}55 \cdot 10^{-10}$	17·9
5		25	0·942	$45{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}19 \cdot 10^{-10}$	20·9
					Mittel:	$K_5 = 19{\cdot}3$

Riggs[1]) in Form kleiner Kreise wiedergegeben. Aus dem oben angeführten Tatsachenmaterial ist ohne weiteres zu ersehen:

1. Dass die Zusammensetzung der sich aus der Lösung abscheidenden Mischkristalle bei konstanter Temperatur und verschiedenen relativen Mengen der auskristallisierten festen Phase ziemlich konstant ist. Verhältnismässig unbedeutende Schwankungen in der Zusammensetzung der festen Phase lassen sich einwandfrei durch die von uns angewandte Arbeitsmethode erklären.

2. Der Gehalt der Mischkristalle an Bleinitrat als Funktion des Gehalts der Lösung an Bleinitrat entspricht im allgemeinen genau dem von Glasstone und Riggs beobachteten, wenn auch die beiden Kurven (siehe Fig. 1) etwas voneinander abweichen. Diese Abweichung kann wohl dadurch erklärt werden, dass die Versuchsbedingungen in beiden Fällen ganz verschieden gewählt wurden. Glasstone und Riggs suchten stets die Mischkristalle durch gelindes Abkühlen aus möglichst grosser Menge Lösung auszuscheiden, so dass die Menge der festen Phase bei ihren Versuchen verschwindend klein im Vergleich mit dem in Lösung gebliebenen Anteil gewesen war. In unseren Versuchen bildete im Gegenteil die Menge der festen Phase einen bedeutenden Anteil der Gesamtmenge des zum Versuch gebrauchten Salzgemisches. In einigen Fällen bildete die Menge der ausgeschiedenen Mischkristalle etwa 30 % der gesamten Menge des Salzgemisches. Unter diesen Bedingungen entspricht wohl die von Glasstone und Riggs aufgefundene Zusammensetzung der Mischkristalle mehr der Zusammensetzung von Mischkristallen, die sich mit der Ausgangslösung im Gleichgewicht befinden, als die von uns erhaltene. Trotzdem geben unsere Versuche keine Stütze für die Tammannsche Auffassung[2]), nach der sich in gewissen Gebieten verschieden zusammengesetzte Mischkristalle im Gleichgewicht mit der Lösung von einer und derselben Zusammensetzung befinden können.

3. Die Teilungskonstante des Radiums hängt von der Zusammensetzung der beiden Phasen ab.

4. Die Teilungskonstante des Radiums bleibt bei konstanter Zusammensetzung der beiden Phasen und konstanter Temperatur selbst bei sehr grossen Änderungen der relativen Volumina der beiden Phasen innerhalb der Versuchsfehler konstant.

---

[1]) Glasstone und Riggs, loc. cit. [2]) G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1927, S. 394. G. Tammann und A. Sworykin, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **173**, 73. 1928.

5. Die Werte der Teilungskonstanten des Radiums zwischen Mischkristallen von Barium-Bleinitrat verschiedener Zusammensetzung und ihrer gesättigten wässerigen Lösungen liegen innerhalb der Werte, welche die Verteilung des Radiums zwischen den beiden reinen Komponenten und ihren Lösungen wiedergeben.

Von ganz besonderem Interesse ist für uns die unter 3 und 4 gefundene Gesetzmässigkeit, aus denen folgt, dass die Teilungskonstante von der Zusammensetzung der beiden Phasen abhängt. Dieser Befund erlaubt nun einfach die ziemlich widersprechenden Resultate verschiedener Forscher, die sich mit der Verteilung eines isomorphen Stoffes zwischen Kristallen und Lösung beschäftigen, zu interpretieren. Die dabei erhaltenen Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen: Der Verteilungssatz von NERNST lässt sich ziemlich gut nur auf den Fall anwenden, wenn die beiden isomorphen Salze annähernd gleiche Löslichkeiten aufweisen. Wenn dagegen die Löslichkeiten der beiden Salze stark verschieden sind, so weicht die Verteilung der einen Komponenten zwischen Kristallen und Lösung der anderen Komponenten um so mehr von dem Verteilungssatz ab, je grösser die Konzentration der sich verteilenden Komponente wird. Dieses Resultat lässt sich aber einfach aus dem unter 3 angegebenen Befund ableiten, denn er besagt, dass der Verteilungssatz formell streng nur auf diejenigen Fälle angewandt werden kann, in welchen der Zusatz des sich verteilenden Stoffes die Zusammensetzung der beiden Phasen praktisch nicht beeinflusst, oder wo diese Beeinflussung stattfindet, sie wenigstens innerhalb der Versuchsserie konstant bleibt, wie es z. B. bei einem isomorphen Salzpaar mit angenähert gleicher Löslichkeit der Fall ist. Hieraus folgt, dass die von uns in unserer II. Mitteilung gegebene Erklärung der beobachteten Abweichung von dem NERNSTschen Verteilungssatz bei der Verteilung des Radiums im Falle der fraktionierten Fällung von Barium-Radiumbromid mittels wässeriger Bromwasserstoffsäure durch die Veränderung der Zusammensetzung der flüssigen Phase vollkommen richtig gewesen war. Der Wert der Teilungskonstante wird somit durch die Zusammensetzung der beiden Phasen bestimmt. Vorläufig lässt sich aber die Abhängigkeit der Teilungskonstante von der Zusammensetzung der beiden Phasen noch nicht als eine einfache Funktion der physikalischen Konstanten der beiden sich in wägbaren Quantitäten befindenden Komponenten theoretisch ableiten. Doch scheinen die Löslichkeiten der beiden isomorphen Salze und des sich verteilenden Stoffes in dem betreffenden

Lösungsmittel dabei von ausschlaggebender Bedeutung zu sein. Zu dieser Frage hoffen wir in unseren nächsten Mitteilungen ausführlicher zurückzukommen.

Zum Schluss wollen wir noch einmal die in der vorliegenden Abhandlung gefundenen Resultate kurz zusammenfassen:

1. An Hand der Verteilung des Radiums zwischen Mischkristallen von Barium-Bleinitrat und ihren gesättigten wässerigen Lösungen wurde es gezeigt, dass der Verteilungssatz von BERTHELOT-NERNST formell streng auch auf den Fall angewandt werden kann, wo die beiden Phasen eine komplizierte Zusammensetzung aufweisen, wenn nur für die Konstanz der Zusammensetzung der beiden Phasen während des Prozesses der Verteilung gesorgt wird.

2. Die Teilungskonstante hängt in diesem Falle von der Zusammensetzung der beiden Phasen ab.

3. Der Wert der Teilungskonstante des Radiums zwischen den Mischkristallen von beliebiger Zusammensetzung und ihrer gesättigten Lösung liegt innerhalb der Werte, welche die Teilungskonstante des Radiums im Falle der beiden reinen Komponenten und ihrer Lösungen aufweist.

Leningrad, Chem. Abt. des Instituts für Radiumforschung.

Bücherschau.

Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe, von Georg Berg. Einführung in die Geochemie und Lagerstättenlehre, besonders für Chemiker und Studierende der allgemeinen Naturwissenschaften. VII + 414 Seiten mit 67 Abbildungen im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. Preis geh. M. 26.—, geb. M. 28.—.

Das Buch von Georg Berg gibt eine Darstellung der Lagerstättenlehre nutzbarer Minerale, Erze und Gesteine vom Standpunkt der heutigen Geochemie, die Entstehungsart und die Entstehungsbedingungen der einzelnen Lagerstätten werden als Auswirkungen der Atom- bzw. Ioneneigenschaften der beteiligten chemischen Elemente betrachtet und erörtert.

Es ist als sehr erfreulich zu bewerten, dass bereits heute der Versuch gemacht werden kann, die Lagerstättenkunde und überhaupt die anorganische Rohstoffkunde vom Standpunkt der Geochemie systematisch darzustellen, und es ist mit besonderer Freude zu begrüssen, dass bereits dieser erste Versuch zu einem wertvollen und empfehlenswerten Werke geführt hat, das zweifellos in bedeutendem Masse dazu beitragen wird, sowohl bei den Studierenden der Chemie, wie auch vor allem bei den Vertretern der angewandten Mineralchemie, den Berg- und Hütteningenieuren, das Interesse und das Verständnis für geochemische Fragestellungen wesentlich zu fördern.

In einem ersten Teile des Buches wird zuerst die Verbreitung der einzelnen chemischen Elemente erörtert, sodann die allgemeinen Prinzipien der Geochemie und der Lagerstättenkunde. Im zweiten Teile folgt sodann die systematische Behandlung der praktisch wichtigen Rohstoffe und ihrer Lagerstätten, eingeteilt nach technologischen Gesichtspunkten, wie etwa die Gruppe der Eisen- und Stahlmetalle, die Gruppe der Edelmetalle, die Leichtmetalle, eine Darstellungsweise, die in sehr glücklicher Art auch den Prinzipien der Geochemie gemäss ist, da ja die physikalisch-chemischen Vorgänge, welche in der Natur zur Anreicherung bestimmter chemischer Elemente führen, vielfach auf solchen Eigenschaften der Elemente beruhen, wie sie auch für die Art der technischen Verwertung massgeblich sind.

Sehr dankenswert ist es, dass der Verfasser auch die Hauptzüge der wirtschaftlichen Verwertung und die Produktionsstatistik der einzelnen anorganischen Rohstoffe recht eingehend erörtert; das Buch wird daher auch jenen Kreisen willkommen sein, die sich mit der wirtschaftlichen Erschliessung und Verwertung anorganischer Rohstofflagerstätten beschäftigen.

Vor allem aber ist das Buch dem anorganischen und physikalischen Chemiker eine geeignete Einführung in die Rohstoffkunde der anorganischen Chemie, dargestellt von Gesichtspunkten aus, die dem Chemiker die Übersicht über dies theoretisch und praktisch gleich wichtige Gebiet ihres Faches sehr erleichtern wird.

Das Buch bringt neben Erörterungen allgemeiner Art eine Fülle von Tatsachenmaterial, das zum grössten Teile sehr sorgfältig gesichtet und dem heutigen Stande unseres Wissens entsprechend sein dürfte. Demgegenüber bedeutet es wenig, dass an einigen Stellen manche Unvollkommenheiten ersichtlich sind, wie es bei einem so neuartigen Werke in der ersten Auflage wohl ganz unvermeidlich ist.

Man könnte wohl auf die Wegenersche Hypothese über die Zusammensetzung der höchsten Atmosphärenschichten verzichten (vgl. S. 2 des Buches), nachdem die heutige Kenntnis des Nordlichtspektrums die Unhaltbarkeit von Wegeners Wasserstoffatmosphäre erwiesen hat. Dass in derselben Darstellung das „Geocoronium" noch vorgeführt wird, entspricht in keinem Sinne dem heutigen Wissen.

Ebensowenig entspricht es den Tatsachen, wenn auf S. 164 bis 165 gesagt wird, dass es kein einziges Mineral gäbe, welches Scandium als einen der Hauptbestandteile enthält. Der von J. Schetelig in norwegischen Pegmatitgängen entdeckte, von A. Lacroix auch in Madagascar aufgefundene Thortveitit ist ja im wesentlichen ein Scandiumsilicat.

Mit dem auf S. 40 genannten Mineral Yttrokalcit dürfte wohl der Yttrofluorit gemeint sein.

Bei der Behandlung der Geochemie des Jods wäre wohl eine ausführliche Besprechung der so bedeutungsvollen Untersuchungen von Th. v. Fellenberg gewiss vielen Lesern sehr erwünscht gewesen, bei der grossen Bedeutung dieses Elements, insbesondere dessen geochemischer Verteilungsweise, für manche Fragen der physiologischen Chemie. Ebenso hätten die wichtigen Arbeiten von G. Lunde über die spezielle Geochemie des Jods in einem solchen Buche erwähnt und erörtert werden müssen, zudem sie ja z. B. in Gerlands Beiträgen zur Geophysik (Bd. 16, Heft 4; Bd. 19, Heft 1) schon übersichtlich zusammengestellt vorliegen.

In einem wesentlichen Punkte ist der Referent völlig uneinig mit der Darstellung des Verfassers. Auf S. 47 wird behauptet, es hinge von „Eigenschaften des Atomkernes" ab, ob ein Element in der Atmosphäre, in dem Steinmantel, in der Sulfidschmelze oder in dem Eisenkern konzentriert würde. Als Begründung dieses Satzes weist der Verfasser darauf hin, dass bei den ersten 30 Elementen die Verteilungsweise einiger häufiger Elemente ungefähr der Ordnungszahl[1]) bzw. dem Atomgewicht parallel verläuft. Die Schlussfolgerung ist irrig; die Verteilungsweise ist nicht von den Gewichten der Atome abhängig, sondern von deren Affinitätseigenschaften, und diese wechseln ja periodisch in der bekannten Weise, ganz unabhängig vom Gewicht der Atome und von dem Bau der Atomkerne. Der Trugschluss ist dadurch bedingt, dass bei der gewählten graphischen Darstellung die selteneren Elemente des dargestellten Bereichs, wie Kohlenstoff, Phosphor, Argon gar nicht abgebildet werden.

Es ist ja gerade das grosse Verdienst der heutigen Atomtheorie, alle chemischen Eigenschaften des Atoms auf den Bau der Elektronenhüllen zurückzuführen, als Kerneigenschaften bleiben nur Ordnungszahl, Atomgewicht, Radioaktivität, absolute Häufigkeit der Atomarten und endlich gewisse feinere magnetische Beeinflussungen der Spektren.

Auch die Verteilungsweise der Elemente im geochemischen Vierphasensystem ist nur abhängig von Eigenschaften der Elektronenhüllen und durchaus unabhängig von Eigenschaften des Atomkerns.

Bei einer zweiten Auflage des Buches wird es aber gewiss auch in diesem Punkte dem Stande unseres Wissens vom Atombau angepasst werden.

---

[1]) Übrigens ist die Fig. 7, welche dies beweisen soll, derart verzeichnet, dass für die Elemente vom Eisen aufwärts unrichtige Atomnummern aus der Zeichnung hervorgehen. *V. M. Goldschmidt.*